

**UNIVERSITÄT
BAYREUTH**

Über materiale und wirtschaftliche Perspektiven von Hectorit

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Raphael Kunz

geboren in Neustadt an der Waldnaab

Bayreuth, 2019

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2015 bis August 2019 in Bayreuth am Lehrstuhl für Anorganische Chemie 1 unter Betreuung von Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 30.08.2019

Zulassung durch die Promotionskommission: 25.09.2019

Wissenschaftliches Kolloquium: 13.05.2020

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Matthias Breuning

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu (Gutachter)

Prof. Dr. Andreas Greiner (Gutachter)

Prof. Dr. Georg Papastavrou (Vorsitz)

Prof. Dr. Volker Altstädt

„Schuster, bleib‘ bei deinen Leisten,

dann klappt das.

Irgendwann kommt er dann,

der reißende Absatz.“

Daniel Ebel, deutscher Musiker

Inhalt

Abkürzungs- und Variablenverzeichnis	vii
1. Summary	1
2. Zusammenfassung	4
3. Einleitung	7
3.1. Kunststoffe im Kontext der Wirtschaft	7
3.2. Allgemeines zu Hectorit.....	9
3.2.1. Struktur von Hectorit und Abgrenzung zu anderen Tonmineralen	9
3.2.2. Ladungshomogenität	10
3.3. Betrachtung der Hectorit-Zwischenschicht: Intrakristalline Reaktivität	11
3.3.1. Quellung in Wasser	11
3.3.2. Quellung in organischen Lösungsmitteln	13
3.4. Betrachtung der Hectorit-Schichten: Maßschneiderung des Materials	15
3.4.1. Variation des Aspektverhältnisses	15
3.4.2. Herstellungswege von Schichtsilicat-Polymer-Nanokompositen.....	16
3.4.3. Die Moduln der Schichten.....	18
3.5. Mikromechanische Materialmodelle	20
3.5.1. <i>Eshelbys</i> Problem des inhomogenen Einschlusses.....	20
3.5.2. Das <i>Mori-Tanaka</i> Modell.....	23
3.5.3. Möglichkeiten, Grenzen und Abgrenzung	23
3.6. Problemstellung.....	25
3.6.1. Thermische Ausdehnung von Hectorit-Polymer-Nanokompositen.....	25
3.6.2. Quellung von Na-Hectorit in wässrigen Acetonitrilgemischen.....	26
3.6.3. Steigerung der Bruchzähigkeit im kohlefaserverstärkten Epoxidharz	27
4. Synopsis	29
4.1. Thermische Ausdehnung von Hectorit-Polymer-Nanokompositen	30
4.2. Quellung von Na-Hectorit in wässrigen Acetonitrilgemischen	33

4.3. Steigerung der Bruchzähigkeit im kohlefaserverstärkten Epoxidharz	36
5. Verwendete Literatur	40
6. Ergebnisse	48
6.1. Thermische Ausdehnung von Hectorit-Polymer-Nanokompositen.....	48
6.2. Quellung von Na-Hectorit in wässrigen Acetonitrilgemischen.....	61
6.3. Steigerung der Bruchzähigkeit im kohlefaserverstärkten Epoxidharz	77
7. Danksagung	95
8. Erklärung des Verfassers	97

Abkürzungs- und Variablenverzeichnis

—	Leerstelle
	In der Ebene
°	Grad (Winkelmaß)
°C	Grad Celsius
%	Prozent
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
α	Aspektverhältnis
δ_{tc}	Rissspitzenöffnungswinkel
ε	Dehnung
$\bar{\varepsilon}$	mittlere Dehnung
ε^*	Äquivalentdehnung
ε^{E*}	Eigendehnung
σ	Spannung
σ^*	Äquivalentspannung
σ_f	Fließspannung
ν	Poissonzahl
θ	Streuwinkel
Φ	Volumenanteil
Å	Ångström (1×10^{-10} m)
A, B	Konzentrations-/Einflusstensoren
Abb.	Abbildung
C	Elastizitätskonstante
CFK	Kohlefaserverstärkter Kunststoff
CTE	Ausdehnungskoeffizient (<i>coefficient of thermal expansion</i>)
d	Schichtabstand
D	Deformation
dm	Dezimeter (1×10^{-1} m)

Abkürzungs- und Variablenverzeichnis

e	Eulersche Zahl
el	elastisch
E	Einschluss
F_F	Flächenzugkraft
F_V	Volumenkraft
g	Gramm
G, H	Tensoren
G_{Ic}	kritische Energiefreisetzungsrate in Modus I (einfache Rissöffnung)
G_{IIc}	kritische Energiefreisetzungsrate in Modus II (Längsscherung)
Gew %	Gewichtsprozent
GF	Grenzfläche
GPa	Gigapascal
GT	Graphittiegel
h	Stapelhöhe
I	Einheitstensor
K	Kelvin
K-Hec	Kaliumfluorohectorit ($K_{0,5}Mg_{2,5}Li_{0,5}Si_4O_{10}F_2$)
K_{Ic}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor in Modus I (einfache Rissöffnung)
kg	Kilogramm
L	Liter
M	Matrix
mmol	Millimol
MT	Molybdäntiegel
MTT	Molybdäntiegel, 6 Wochen getempert
Na-Hec	Natriumfluorohectorit ($Na_{0,5}Mg_{2,5}Li_{0,5}Si_4O_{10}F_2$)
nm	Nanometer (1×10^{-9} m)
ppm	Teile pro Million (<i>parts per million</i>)
<i>Prepreg</i>	vorimprägnierte Fasern (<i>preimpregnated fibers</i>)
r	Abstand
r.h.	Relative Luftfeuchte (<i>relative humidity</i>)
viii	

S	Eshelby Tensor
μm	Mikrometer ($1 \times 10^{-6} \text{ m}$)
Vol %	Volumenprozent
WL	Wasserlage
Y	Youngsches Modul

1. Summary

This thesis contains three big topics dealing with different perspectives on the synthetic layered silicate hectorite. All three subjects focus on the production of commercially relevant polymer-based nanocomposites.

Therefore, the first publication of this thesis is about a new substrate for printed circuit boards. State of the art boards are composed of glass fiber reinforced epoxy composites that are tailored in mechanical, thermomechanical, flame retardant, as well as dielectric requirements. However, they suffer from toxic additives and a lack in recyclability. Consequently, a new substrate material has to be found enabling material recycling while passing increasingly stricter application-specific and environmental demands. While the high-temperature thermoplastic polyetherimide fulfills temperature stability, mechanical and dielectric properties, it lacks in flame retardancy and the thermal expansion behavior. The thermal expansion of the substrate is crucial during lead-free soldering onto the copper circuits. If the thermal expansion coefficients of substrate and copper differ too much, thermal stress during soldering may cause cracking failure. While hectorite in nanocomposites is known for decreasing flammability due to char formation, it is the focus of this publication to investigate its thermal expansion. There is a variety of models predicting the coefficient of thermal expansion of nanocomposites with anisotropic filler in dependency of the aspect ratio. In order to find the most reliable one, hectorite in two largely different aspect ratios is compounded into the polymer. A comparison with the experimentally determined coefficients of thermal expansion identifies Lu's model to give the best agreement. Based thereon an ideal combination of the parameters volume content (13 vol %) and aspect ratio (1,000) of the filler can be suggested.

Key aspect of the second manuscript is the environmental significance of solvent saving during solution-casted processing of nanocomposites. The processing of hectorite with high aspect ratio is related to huge amounts of solvent since the large interface generated by this delaminated clay leads to a high viscosity that has to be balanced with more solvent to make the suspension processible. The viscosity, however, could be reduced if steps like the organophilization of the hectorite and the interaction with the polymer (by mixing or in-situ polymerization) took place

1. Summary

within tactoids of the clay. An interlayer height that is large enough for macromolecules to enter is presumed to process solvent-based nanocomposites like this. Therefore, the manuscript focuses on the impact of different aqueous acetonitrile mixtures on the swelling behavior of sodium fluorohectorite. Osmotic swelling can be observed up to a high acetonitrile volume content of 65 vol %. At even higher acetonitrile contents, a step-like crystalline swelling is explored, ranging from 33.3 Å to 14.8 Å in pure acetonitrile. The most interesting detected swelling phenomenon, however, is an ordered interstratification. Here, two strictly alternating combinations of interlayer solvent compositions lead to a superstructure reflection in the wide-angle X-ray diffraction pattern.

The topic of the third manuscript is the energy efficiency of lightweight construction in aviation. Airplanes already consist of up to 50 % carbon fiber reinforced polymers (CFRP) continuously replacing metallic components. While this type of composite material is able to copy the strength of metallic components, fracture toughness is still a challenging problem. Introducing thermoplastic or rubber particles to these highly filled resins increases the fracture toughness of the material, but, however, impairs the mechanical strength. Hectorite is able to improve the fracture toughness of polymers without hampering their tensile strength. Literature results concerning the ability of clays in CFRP to improve the critical energy dissipation in normal-opening (mode I) and in-plane shear sliding (mode II) crack propagation are contradictory, though. Also, a comparison of the results is very challenging due to the high number of parameters and material-specific dependencies. To cover a broad range of the parameter space of the filler, two different clays, namely montmorillonite and hectorite, with different particle sizes are compounded into both neat epoxy resin and CFRP with a high fiber content of 60 vol %. While the large hectorite particles improve the energy dissipation factor with mode I crack propagation more than montmorillonite particles, they fail with mode II. The reason for that behavior is the limited space due to the high fiber content. The fibers act as a kind of filter for large particles bridging the gaps inhibiting the formation of hackling structures, that are responsible for the increase in energy dissipation. In order to improve the fracture toughness in both modes, either the particle size or the fiber content has to be reduced.

This work is written in the style of a cumulative thesis. A detailed description of the results can be found within the attached manuscripts.

2. Zusammenfassung

Diese Arbeit enthält drei große Themengebiete, die unterschiedliche Perspektiven auf das synthetische Schichtsilicat Hectorit enthalten. Alle drei Themen fokussieren sich auf die Herstellung kommerziell relevanter polymerbasierter Nanokomposite.

Die erste Publikation dieser Arbeit behandelt ein neues Substrat für Leiterplatten. Aktuelle Platten bestehen aus glasfaserverstärkten Epoxidharzen, die in ihren mechanischen, thermomechanischen und Flammschutz-Eigenschaften sowie ihren dielektrischen Anforderungen maßgeschneidert sind, jedoch toxische Additive enthalten und unzureichend recycelbar sind. Deshalb muss ein neues Substrat gefunden werden, welches materielles Recycling ermöglicht und gleichzeitig die immer strikteren anwendungsbezogenen und umwelttechnischen Anforderungen erfüllt. Das thermoplastische Hochtemperatur-Polymer Polyetherimid erfüllt die thermische Stabilität sowie mechanische und dielektrische Eigenschaften, aber benötigt zusätzlichen Flammschutz und eine Reduktion der thermischen Ausdehnung. Die thermische Ausdehnung des Substrats ist entscheidend beim Setzen von Lötunkten auf die Kupferbahnen; wenn sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Kupfer zu stark unterscheiden, kann die thermische Spannung zum Bauteilversagen führen. Hectorit in Nanokompositen vermag die Entflammbarkeit durch Krustenbildung zu hemmen. Die Fähigkeit, die thermische Ausdehnung des Komposits zu reduzieren ist das Kernthema dieser Publikation. Es gibt eine Vielzahl von Modellen, die den Ausdehnungskoeffizienten von Nanokompositen mit anisotropem Füllstoff in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses vorhersagen. Um das zuverlässigste Modell herauszufinden, wird Hectorit in zwei sehr unterschiedlichen Aspektverhältnissen in das Polymer compoundiert. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Ausdehnungskoeffizienten zeigt, dass das Lus Modell die beste Übereinstimmung hat. Anhand dieses Erkenntnis wird eine ideale Kombination der Parameter Volumenanteil (13 Vol %) und Aspektverhältnis (1.000) des Füllstoffs suggeriert.

Der Fokus des zweiten Manuskripts ist die wirtschaftliche Bedeutung der Einsparung von Lösungsmittel während der Herstellung lösungsmittelbasierter Nanokomposite. Die Verarbeitung von Hectorit mit großem Aspektverhältnis ist an

große Lösungsmittelmengen geknüpft, da die große Grenzfläche die durch delaminiertes Schichtsilicat zu einer hohen Viskosität führt, die mit mehr Lösungsmittel ausgeglichen werden muss, um die Suspension prozessfähig zu machen. Die Viskosität könnte jedoch reduziert werden, wenn die Organophilierung des Hectorits oder die Interaktion mit dem Polymer (durch Mischen oder in-situ Polymerisation) innerhalb von Taktoiden des Schichtsilicats stattfinden würde. Eine für Makromoleküle ausreichend große Zwischenschicht-höhe ist Voraussetzung, um lösungsmittelbasierte Nanokomposite so verarbeiten zu können. Deshalb behandelt dieses Manuskript den Einfluss verschiedener wässriger Acetonitrilmischungen auf das Quellverhalten von Natriumhectorit. Bis zu einem hohen Acetonitril-Volumenanteil von 65 Vol % wird osmotische Quellung beobachtet. Bei noch höheren Acetonitril-Anteilen kann eine stufenartige kristalline Quellung festgestellt werden, die von 33,3 Å bis 14,8 Å in reinem Acetonitril reicht. Das interessanteste entdeckte Quellungsphänomen ist jedoch eine geordnete Wechsellagerung zweier strikt alternierender Lösungsmittel-Zusammensetzungen in den Zwischenschichten, die zu einem Überstruktureflex in der Weitwinkelstreuung führten.

Das Thema des dritten Manuskripts ist die Energieeffizienz von Leichtbauteilen in der Luftfahrt. Flugzeuge bestehen bereits aus bis zu 50 % kohlenfaserverstärkten Kunststoffen (CFK), die immer mehr metallische Komponenten ersetzen. Während das Kompositmaterial in der Lage ist, die Festigkeit metallischer Komponenten zu kopieren, ist die Bruchzähigkeit immer noch eine Herausforderung. Der Einbau thermoplastischer oder elastomerer Partikel erhöht zwar die Bruchzähigkeit, doch verschlechtert gleichzeitig die Festigkeit. Hectorit ist in der Lage, die Bruchzähigkeit von Polymeren zu erhöhen, ohne die Festigkeit einzuschränken. Literaturergebnisse hinsichtlich der Fähigkeit von Schichtsilicaten in CFK, die kritische Energiefreisetzung bei einfacher Rissöffnung (Modus I) und Längsscherung (Modus II) zu verbessern sind jedoch widersprüchlich. Auch Vergleiche verschiedener Resultate sind aufgrund der Parametervielfalt und materialspezifischer Abhängigkeiten sehr schwierig. Um den Parameterraum des Schichtsilicatfüllstoffs zu bewerten, werden zwei Schichtsilicate, Montmorillonit und Hectorit, mit stark unterschiedlicher Partikelgröße sowohl in reines Epoxidharz als auch CFK mit einem hohen Faseranteil von 60 Vol % compoundiert. Während

die großen Hectorit-Partikel die kritische Energiefreisetzung in Modus I weiter verbessern können als die Montmorillonit-Partikel, sind sie nicht in der Lage in Modus II zu einer Verbesserung zu führen. Der Grund dafür ist der limitierte Platz aufgrund des hohen Faseranteils, der als eine Art Filter für große Partikel agiert. Die Partikel überbrücken die Zwischenräume und verhindern so die Ausbildung von Hackling-Strukturen, die für einen Anstieg der Energiefreisetzung verantwortlich sind. Um die Bruchzähigkeit in beiden Modi zu erhöhen, muss entweder die Partikelgröße oder der Faseranteil reduziert werden.

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine kumulative Dissertation. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich in den angehängten Manuskripten.

3. Einleitung

3.1. Kunststoffe im Kontext der Wirtschaft

Kunststoffe sind das am meisten verwendete Material der heutigen Zeit und sie gewinnen immer noch an Bedeutung. Dies zeigt ein ständig wachsendes Produktionsvolumen. (**Abb. 1A**).¹ Aufgrund der Vielseitigkeit ihrer Eigenschaften, der geringen Produktionskosten und guten Verarbeitbarkeit, sowie des vergleichsweise geringen Gewichts haben sie eines der bedeutendsten Baumaterialien unserer Zeit, Stahl, bereits seit 1989 im Wachstum überholt. (**Abb. 1A**).²

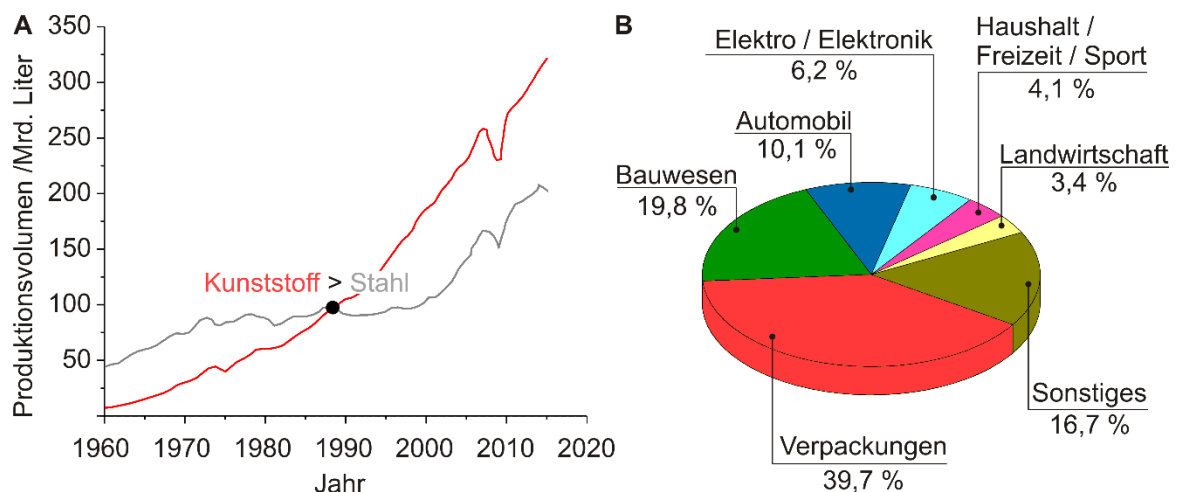


Abbildung 1: A: Weltweites Produktionsvolumen von Kunststoff (rot) und Stahl (grau) zwischen 1950 und 2015 unter Annahme einer Dichte von 1 kg/dm³ für Kunststoff und 8 kg/dm³ für Stahl. [adapted from reference ³] B: Kunststoffnachfrage in Gew % in Europa nach Segmenten in 2017 [adapted from reference ¹].

Die größte Kunststoffnachfrage existiert im Bereich Verpackungen, gefolgt vom Bauwesen und dem Automobilsektor. Doch auch im Elektro- und Elektroniksektor, im Haushalt und im Freizeitbereich, der Landwirtschaft und vielen weiteren Sparten sind Kunststoffe nicht mehr wegzudenken (**Abb. 1B**). Bei dieser Allgegenwärtigkeit von Kunststoffen stellt sich die Frage der Nachhaltigkeit dieses Materials. Aktuell werden rund 31 % der gesammelten Kunststoffabfälle tatsächlich materiell, weitere ca. 42 % energetisch, also als Energielieferant, recycelt. Die verbleibenden 27 % werden in Deponien gelagert. Darüber hinaus existiert eine unbekannte Menge nicht gesammelten Kunststoffmülls.¹ Um den Anteil materiellen Recyclings zu

steigern, ist es sinnvoll thermoplastische Polymermatrizen für die jeweilige Anwendung zu optimieren. Deren Wärmeverformbarkeit begünstigt Ressourcenrückgewinnung des Bauteils. Dennoch wird es auch in Zukunft Bereiche geben, in denen duomere Bauteile keine materiell recycelbaren Alternativen besitzen. Aufgrund der Gewichts- und dadurch Treibstoffersparnis durch Leichtbau gewinnen auch in der Luftfahrt polymerbasierte Materialien immer mehr an Bedeutung; so bestehen beispielsweise der Airbus A350 XWB oder die Boeing 787 (Dreamliner) aus mindestens 50 % Kohlefaser-Verbundwerkstoffen (CFK).⁴ Doch auch wenn thermoplastische CFKs in den letzten Jahren zunehmend ihren Einsatzbereich erweitern, bleibt für manche Bauteile nur die duomere Alternative.⁵ Neben der Verwendung recycelbarer Materialien und dem Leichtbau kann auch durch Einsparen von Ressourcen wie Energie und Lösungsmittel während der Herstellung nachhaltig agiert werden.⁶

Kunststoffeigenschaften können durch gezielten Additiveinsatz optimiert werden. Diese können verschiedenste Füllstoffe, welche die Eigenschaften der Matrix als Kompositmaterial maßschneidern, aber auch molekulare Zusätze zur Steigerung von UV-Beständigkeit und Flammenschutz oder zur Plastifizierung sein. Besonders die molekularen Additive gerieten jedoch aufgrund ihrer Toxizität in den letzten Jahren zunehmend in Kritik. Deshalb wurde Anfang 2019 der Gebrauch des bisher vom Verbot der halogenhaltigen Flammenschutzmittel ausgeschlossenen Decabromdiphenylethers untersagt.⁷ Ein breites Spektrum zur Optimierung von Polymeren hinsichtlich ihrer Eigenschaften bieten Füllstoffe. Neben den bereits erwähnten Kohlefasern, welche zu den 2D-Nanopartikeln zählen, finden häufig 1D-Nanomaterialien (mit einer Dimension im Nanometerbereich) Anwendung.⁸ Diese schichtförmigen Partikel sind in der Lage durch ihre Impermeabilität die Gasdurchlässigkeit der Matrix zu verringern,^{9,10} durch Krustenbildung die Flammwidrigkeit zu erhöhen^{11,12} oder mechanische Eigenschaften wie das Bulkmodul¹³ oder die Bruchzähigkeit¹⁴ zu verbessern. Bekannte Beispiele dieser schichtförmigen Materialien sind die Schichtsilicate mit ihren Vertretern Montmorillonit und Hectorit.

3.2. Allgemeines zu Hectorit

3.2.1. Struktur von Hectorit und Abgrenzung zu anderen Tonmineralen

Das Tonmineral Hectorit gehört zu den 2:1 Schichtsilicaten, da zwei Schichten aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern mit ihren apikalen Sauerstoffen an eine kantenverknüpfte Oktaederschicht ankondensiert sind. Abhängig vom Kation der mittleren Schicht lassen sich di- (Al^{3+}) und trioktaedrische (Mg^{2+}) Schichtsilicate klassifizieren. Die Gruppierung der Schichtsilicate findet über deren Schichtladung statt; bei einer Schichtladung von 0,2 – 0,6 pro Formeleinheit spricht man von Smectiten, zu denen auch Hectorit und Montmorillonit gehören. Die Stapel einzelner Schichten werden als Taktoiden bezeichnet (**Abb. 2A**)

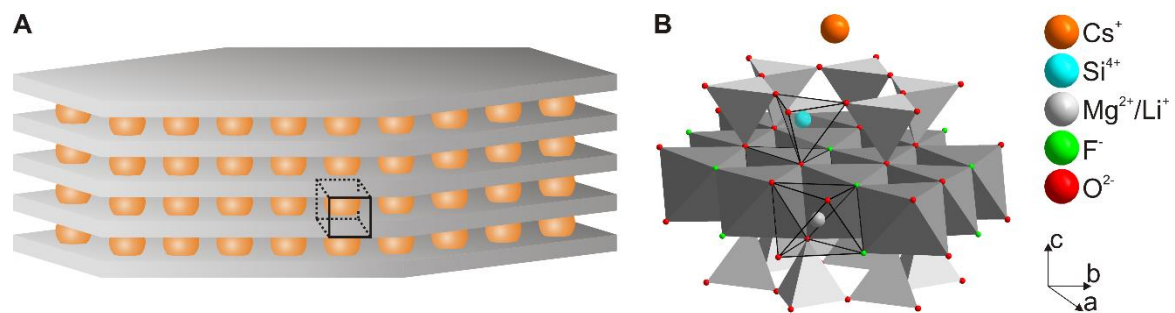


Abbildung 2: A: Schematische Darstellung eines Cäsiumfluorhectorit-Taktoids mit Andeutung des Ausschnitts aus B; B: Ausschnitt aus der Struktur einer Fluorhectorit-Lamelle mit Cäsium als Zwischenschichtkation (orange) im Zentrum einer hexagonalen Kavität. Die Ladung der Schicht ist hier durch isomorphe Substitution von Mg^{2+} gegen Li^+ generiert. Bei einer Schichtladung von 0,5 pro Formeleinheit enthalten dadurch 50 % der Kavitäten ein Cs^+ -Gegenion. Außerdem ist zu sehen, dass nicht mit der Tetraederschicht verknüpfte Oktaederecken durch ein Fluoridion besetzt sind (grün).

Die Generierung der Schichtladung erfolgt durch isomorphe Substitution der Kationen innerhalb der Schichten durch niedervalentere Kationen. Dabei führt eine isomorphe Substitution innerhalb der Oktaederschicht automatisch zu einer symmetrischen Ladung in den beiden angrenzenden Zwischenschichten, während eine aus einer der beiden Tetraederschichten stammende Ladung grundsätzlich asymmetrisch ist. Ausgehend von den ungeladenen Grundstrukturen Talk ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) und Pyrophyllit ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, wobei — für eine Leerstelle steht) lassen sich so die Summenformeln geladener Schichtsilicate ableiten. Durch partiellen Austausch von Mg^{2+} gegen Li^+ bzw. Al^{3+} gegen Mg^{2+} in entsprechenden

Anteilen erhält man aus Talk Hectorit und aus Pyrophyllit Montmorillonit. Die entstehende negative Schichtladung wird durch Zwischenschichtkationen ausgeglichen. Die Tetraederschicht bildet strukturell bedingt hexagonale Kavitäten aus, in denen sich entsprechend der auszugleichenden Ladung diese Kationen befinden. Im Zentrum dieser Kavitäten sitzt außerdem eine mit keinem Tetraeder verknüpfte Oktaederecke. Diese kann neben Hydroxidionen auch durch Fluoridionen besetzt werden (**Abb. 2B**). Die Zwischenschichtkationen können durch andere anorganische oder organische Kationen sowohl innerhalb des Taktoids (Interkalationsreaktion) als auch auf externen Flächen ausgetauscht werden. Beim externen Austausch durch organische Kationen spricht man von Oberflächenmodifikation, da die Oberflächeneigenschaften wie Zetapotential und Hydrophilie signifikant geändert werden.

3.2.2. Ladungshomogenität

Auch wenn die Schichtladung aus der Oktaederschicht stammt, kann die Ladungsdichte innerhalb des Materials variieren. Dies ist häufig durch dessen natürliche Genese begründet. Um eine homogene Ladungsdichteverteilung zu gewährleisten, muss die isomorphe Substitution statistisch erfolgen. Dies ist nur bei ausreichend hohen Temperaturen möglich, die auf natürliche Weise meist nicht gegeben sind.¹⁵

Im Rahmen dieser Arbeit wurden synthetische Hectorite der formalen Zusammensetzung $\text{Na}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ unterschiedlicher Qualitätsstufen verwendet. Zum einen durch Schmelzsynthese bei 1065 °C im offenen Graphittiegel hergestellten $\text{Na}_{0,5}$ -Fluorohectorit ($\text{Na-hec}_{\text{GT}}$).¹⁶ Durch den unverschlossenen Reaktionsraum dampfen während der Synthese Fluoride aus, welche bei der Einwaage entsprechend berücksichtigt werden müssen. Zum anderen wird $\text{Na}_{0,5}$ -Fluorohectorit über einen Zeitraum von etwa einer Stunde bei 1750 °C im geschlossenen Molybdäntiegel synthetisiert ($\text{Na-hec}_{\text{MT}}$)¹⁷ und für sechs Wochen bei 1045 °C getempert ($\text{Na-hec}_{\text{MTT}}$). Erst durch diese lange Temperzeit entsteht ein nicht nur sehr phasenreines, sondern auch besonders ladungshomogenes Material.¹⁸ Mit dieser Ladungshomogenität geht auch eine uniforme intrakristalline Reaktivität einher.

3.3. Betrachtung der Hectorit-Zwischenschicht: Intrakristalline Reaktivität

3.3.1. Quellung in Wasser

Eine einfache Methode die intrakristalline Reaktivität auf Homogenität zu überprüfen ist die Quellung mit Wasser.^{17,19} Die isotherme Wasserdampfsorptionskurve auf Na-Hec_{MTT} zeigt eine uniforme Aufnahme von Wasser zunächst zu einer Wasserlage (1 WL, bei etwa 22 % relative Luftfeuchte (r.h.)) und dann zu zwei Wasserlagen (2 WL, bei etwa 70 % r.h.) (**Abb. 3A**).

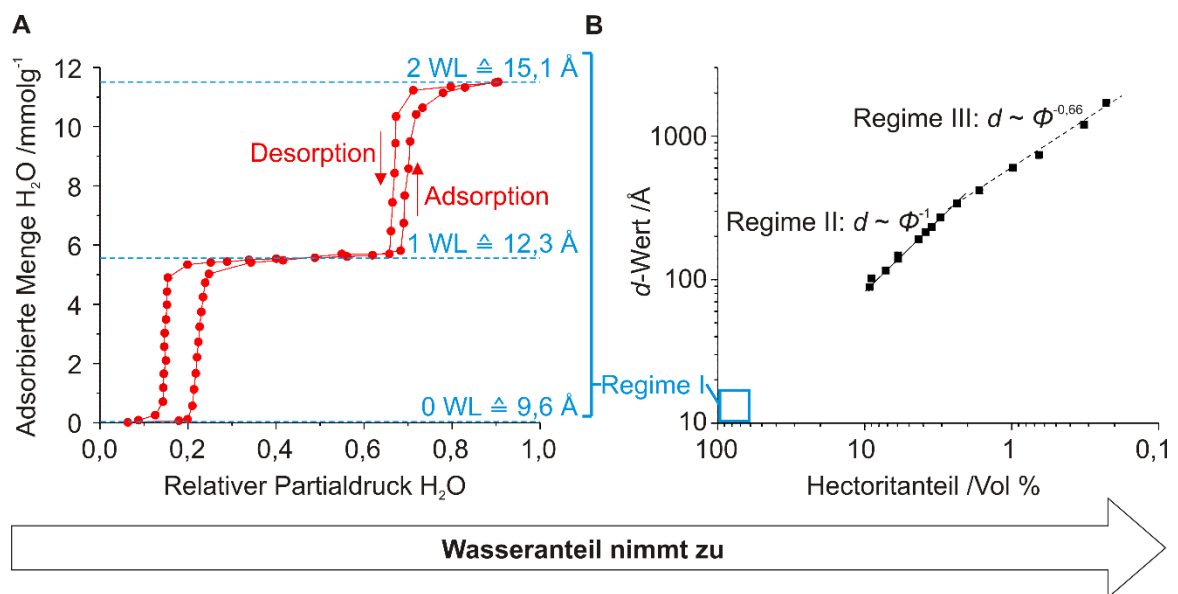


Abbildung 3: A: Isotherme Wasserdampfsorptionskurve auf Na-Hec_{MTT} mit blau angedeuteten Plateaus für 0, 1 und 2 WL. [Adapted with permission from reference ²⁰. Copyright (2014) American Chemical Society.] B: Gemessene Schichtabstände (d -Werte) in Abhängigkeit des Volumenanteils an Na-Hec_{MTT}. Die Abhängigkeit ändert sich im Verlauf der Messreihe und ist durch einen Knick deutlich zu sehen. Die Ausgleichsgerade in Regime II (durchgezogene Linie) zeigt eine Abhängigkeit von ϕ^{-1} und wechselt in Regime III (gestrichelte Linie) zu $\phi^{-0,66}$. Außerdem ist die grobe Lage des kristallin gequollenen Regimes I in blau dargestellt. [Adapted with permission from reference ²¹. Copyright (2016) American Chemical Society.]

Die Strukturanalyse eines Na_{0,7}-Fluorohectorits hat gezeigt, dass sich im 2 WL Hydrat die Na⁺-Kationen zentral in der Zwischenschicht befinden und koordinativ an die Sauerstoffe von insgesamt sechs Wasserstoffmoleküle gebunden sind. Diese fixieren die Position der Komplexe über Wasserstoffbrücken mit basalen Sauerstoffen. Im 1 WL Hydrat koordinieren die Na⁺-Kationen direkt an drei basale Sauerstoffen und drei Wasserliganden vervollständigen den Koordinations-

polyeder.²² Bei heterogener intrakristalliner Reaktivität sind diese definierten Stufen viel schwächer zu erkennen und der Übergang ist entsprechend fließender.¹⁹

Mit Na^+ als Zwischenschichtkation folgt bei noch höherer Wasseraktivität (flüssigem Wasser) die Delaminierung der einzelnen Schichten durch osmotische Quellung, jedoch nur bei Na-hec_{MTT} und nicht bei Na-hec_{GT} und Na-hec_{MT}. Mit einigen zweiwertigen Zwischenschichtkationen, wie z.B. Mg^{2+} ist zudem ein Dreischichthydrat (3 WL Hydrat) realisierbar. Die auf die Wertigkeit normierte Hydratationsenthalpie des Zwischenschichtkations entscheidet über die kristalline Quellbarkeit des Schichtsilicats.²³

Während bei der kristallinen Quellung die Aktivität von Wasser im Vordergrund steht, findet osmotische Quellung ausschließlich in flüssigem Wasser statt und orientiert sich am verfügbaren Volumen des Quellungsmediums. Osmotische Quellung von Schichtsilicaten ist auf wenige anorganische Zwischenschichtkationen (Li^+ und Na^+) und eine geringe Schichtladung limitiert.²⁴⁻²⁷ Erst kürzlich wurden Kriterien für organische Zwischenschichtkationen publiziert, um diese Limitierungen zu durchbrechen. Demnach muss ein sterisch anspruchsvolles Molekül, dessen Hydratationsenthalpie groß genug ist, um einen kritischen d -Wert zu überwinden, gefunden werden.²⁸ Bislang gelang es mit der kationischen Form des Aminozuckers N-methyl-D-glucamin (Meglumin), Schichtsilicate mit einer Schichtladung bis 0,75 erfolgreich osmotisch zu quellen.²⁹ Sobald die repulsive Wechselwirkung durch Hydratation den attraktiven Oberfläche-Zwischenschichtkation-Wechselwirkungsbeitrag übersteigt, stoßen sich benachbarte Schichten ab und verteilen sich auf maximalen Abstand zueinander. Kürzlich wurde gezeigt, dass die osmotische Quellung von synthetischem Na-hec_{MTT} in zwei Regime untergliedert ist (**Abb. 3B**).²¹ Demnach folgt auf die kristalline Quellung (Regime I) das Gouy-Chapman Regime (Regime II), in dem sich ein Wigner-Kristall ausbildet. Da dieser Bereich von der maximalen Abstoßung der negativ geladenen Schichten mit Volumenanteil Φ dominiert ist, skaliert deren Abstand d mit $d \sim \Phi^{-1}$; die Schichten liegen also geordnet lamellar vor. Über die sogenannte Debye-Länge davon getrennt befindet sich Regime III. Das elektrische Potential der Schichten ist nun auf $< \frac{1}{e}$ (e : Eulersche Zahl) abgesunken und den Schichten ist es möglich, sich zu verkippen; es entsteht ein nematisches Sol. Durch

diese Möglichkeit der Verkipfung reduziert sich die Abhängigkeit von Abstand d und Volumenanteil ϕ zu $d \sim \phi^{-0,66}$ (**Abb. 3B**). Diese Abhängigkeit bleibt bis zur isotropen Phase, also der freien Drehbarkeit der Schichten zueinander identisch.³⁰ Die osmotische Quellung kann durch einen zusätzlichen Ionenhintergrund oder die Zugabe organischer Lösungsmittel unterdrückt werden.³¹

3.3.2. Quellung in organischen Lösungsmitteln

In organischen Lösungsmitteln ist die Quellung von Schichtsilicaten mit anorganischen Zwischenschichtkationen auf den kristallinen Bereich beschränkt.^{32,33} Die Komplexierung der Zwischenschichtkationen durch neutrale Lösungsmittelmoleküle ist ein häufig beobachtetes Phänomen und wird durch chemische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, Ionen-Dipole, koordinative Bindungen, Säure-Base Reaktionen, Ladungstransfers und Van-der-Waals Kräfte) verursacht. Seit der ersten Publikation im Jahr 1945 durch *Bradley* über Quellung in organischen Lösungsmitteln³⁴ konnten für das natürliche Schichtsilicat Montmorillonit charakteristische Schichtabstände für Alkohole,³⁵⁻³⁷ Aceton,³⁵ verschiedene Formamide und Acetamide,³⁸ Dimethylsulfoxid³⁸ und aromatische Heterozyklen³⁹ gefunden werden. Dabei konnte herausgearbeitet werden, dass die Donizität (Gutmann Donorzahl) eines Lösungsmittels die einzige bekannte Lösungsmittelkonstante ist, die einen Einfluss auf das Komplexierungsverhalten hat. Um das Zwischenschichtkation zentral in der Zwischenschicht zu komplexieren, also einen Zustand vergleichbar mit einem 2WL Hydrat zu erreichen, ist ein Wert von mindestens 14 nötig; eine Donorzahl kleiner als 14 führt hingegen zu einem asymmetrischen Komplex wie im 1WL Hydrat.⁴⁰ Die Wahl des Zwischenschichtkations hat ebenso einen wesentlichen Einfluss, da sie über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Zentralteilchen und Liganden bestimmt.⁴¹ In diesem Zusammenhang spielt auch das Konzept der „harten und weichen Säuren und Basen“ eine entscheidende Rolle. Abhängig vom Zwischenschichtkation können organische Lösungsmittel koordiniertes Wasser aus der Zwischenschicht entfernen.³³

Ebenso charakteristisch wie die Schichtabstände der Lösungsmittel sind auch die maximalen organischen Anteile in wässrigen Lösungen, die eine osmotische Quellung des Schichtsilicats erlauben. Dies zeigten Versuche aus dem

3. Einleitung

Arbeitskreis im Vorfeld dieser Arbeit. *Brindley* fand für Montmorillonit mit unterschiedlichen Zwischenschichtkationen verschiedene Anteile an Dimethylsulfoxid in deren wässrigen Lösungen, die das Schichtsilicat noch osmotisch quollen. Er zeigte, dass die Toleranz an organischem Lösungsmittel zur osmotischen Quellung mit abnehmender Hydratationsenthalpie sinkt.⁴² Das Quellverhalten des Zwischenschichttraums hat einen entscheidenden Einfluss auf die Maßschneiderung der Taktioide.

3.4. Betrachtung der Hectorit-Schichten: Maßschneiderung des Materials

3.4.1. Variation des Aspektverhältnisses

Die beschriebene osmotische Quellung von Schichtsilicaten führt durch Delaminierung der Taktoiden zum maximal möglichen Quotienten aus lateraler Ausdehnung L und Stapelhöhe h , die in diesem Fall der Schichtdicke einer Einzelschicht von $9,6 \text{ \AA}$ entspricht (**Abb. 4a**). Dieser Quotient wird Aspektverhältnis α genannt und dient als Maß der morphologischen Anisotropie plättchenförmiger Partikel. Eine weitere Vergrößerung des Aspektverhältnisses kann nur über eine größere laterale Ausdehnung des Bulkmaterials erreicht werden (**Abb. 4b**). Dies wird über eine Änderung der Synthesebedingungen gewährleistet.

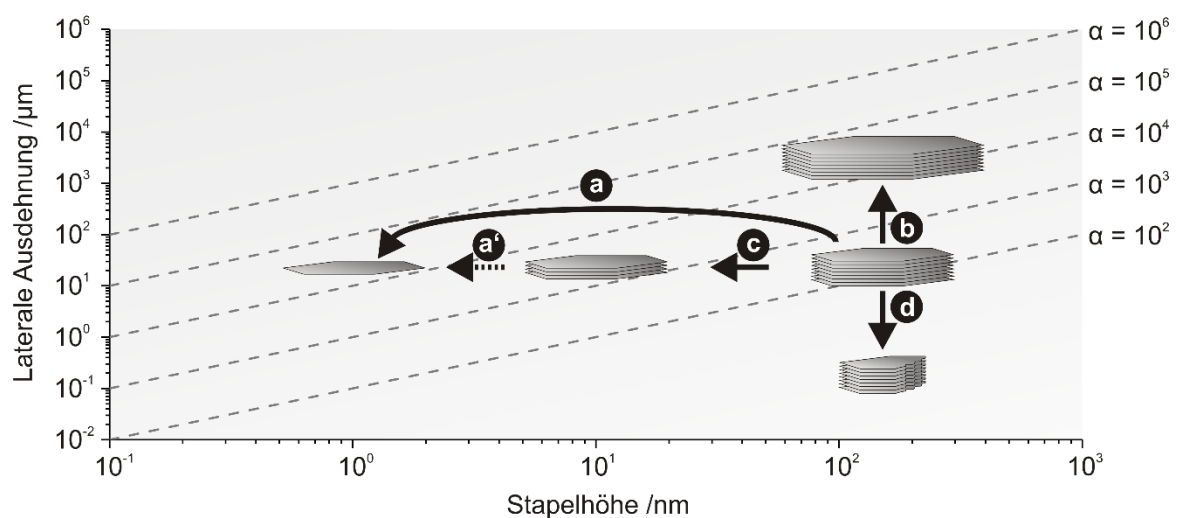


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Variation des Aspektverhältnisses: Delaminierung des Bulkmaterials durch osmotische Quellung (a) oder unwahrscheinlicher durch mechanische Scherkräfte (a'), Vergrößerung der lateralen Ausdehnung durch Änderung der Synthesevorschrift (b), Exfolierung des Bulkmaterials durch mechanische Scherkräfte (c), Verkleinerung der lateralen Ausdehnung durch Brechen der Stapel (d).²⁷

Wie bereits im **Kapitel 3.3.** beschrieben, ist die Fähigkeit zur Delaminierung auf einen Schichtladungsbereich und wenige Zwischenschichtkationen beschränkt. Jedoch vergrößert auch die Exfolierung des Ausgangstaktoids, also dessen Zerlegung in kleinere Schichtstapel, das Aspektverhältnis (**Abb. 4c**). Diese Exfolierung kann mechanisch über einseitig gerichtete Scherkräfte erfolgen. Als typische Verfahren sind die Rührwerkskugelmühle und als besondere Form der

Hochdruck-Homogenisierungsmethode der Microfluidizer zu nennen. Es zeigte sich am Beispiel Na-Hec_{MT}, dass das Zwischenschichtkation einen erheblichen Einfluss auf das Exfolierungsvermögen hatte. Der Austausch der Natrium- gegen Magnesiumionen lieferte ein 3 WL- anstelle eines 2 WL-Ausgangsmaterial und somit Basis für eine höhere Schereffizienz im Microfluidizer.²³ Während im Microfluidizer eine stark verdünnte Suspension (1 Gew %) verarbeitet wird, steigt in der Rührwerkskugelmühle die Exfolierungseffizienz mit dem Feststoffanteil.⁴³ Arbeiten mit Na-Hec_{GT} haben gezeigt, dass aufgrund der Viskosität und des damit verbunden Drucks in der Rührwerkskugelmühle die Verarbeitbarkeit auf einen Feststoffanteil von etwa 30 Gew % limitiert ist.⁴⁴ Das maximal mögliche Aspektverhältnis ist hier mit ca. 500-600^{14,44-46} etwa halb so groß wie mittels Microfluidizer.²³ Da die Exfolierung der Schichtstapel immer auch in Konkurrenz zum Brechen derselben steht (**Abb. 4d**), ist eine vollständige Delaminierung über mechanische Scherkräfte (**Abb. 4a'**) unwahrscheinlich. Die Tatsache des erheblich höheren Feststoffanteils während der mechanischen Exfolierung erhöht die industrielle Relevanz der Rührwerkskugelmühle hinsichtlich Hochskalierbarkeit durch die enorme Einsparung des Suspensionsmediums Wasser. Auch die Einstellung des Aspektverhältnisses ist an industrielle Umsetzbarkeit geknüpft.

3.4.2. Herstellungswege von Schichtsilicat-Polymer-Nanokompositen

Es liegt nahe, dass die Vorzüge von 1D-Nanomaterialien besonders auf deren morphologische Anisotropie, also deren Aspektverhältnis zurückzuführen sind. Dadurch wird es für schichtförmige Additive in paralleler Ausrichtung möglich, bereits bei geringen Volumenanteilen eine hohe Wirksamkeit in oder senkrecht zur Ebene zu zeigen. Mit zunehmender Exfolierung des Bulkmaterials steigt jedoch auch die Grenzfläche signifikant; eine Verdoppelung des Aspektverhältnisses durch Exfolierung geht bei Vernachlässigung der Kanten mit einer Verdoppelung der Grenzfläche einher. Dies hat vor allem bei der Prozessierung von Nanokompositen durch unverdünnte Verarbeitungsmethoden, also der Verarbeitung ohne Lösungsmittel, Konsequenzen, da sich mit der Grenzfläche die Viskosität des Gemenges erhöht und folglich die Verarbeitbarkeit verringert. Es scheint daher sinnvoll, für die lösungsmittelfreien Verarbeitungsmethoden von

Nanokompositen ein geeignetes Aspektverhältnis zu wählen, um flexibler den Einfluss des Füllstoffvolumenanteils nutzen zu können.

Für die Herstellung von Schichtsilicat-Polymer-Nanokompositen gibt es prinzipiell drei Wege.⁴⁷ Die **Lösungsmittelroute** („*solution casting*“) ist auf Polymere limitiert, die sich entweder in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln lösen. Durch geeignete Oberflächenmodifikation wird das Schichtsilicat dann in der Polymerlösung dispergiert. Bei dieser Variante sind auch mit sehr großen Aspektverhältnissen hohe Volumenanteile an Schichtsilicat realisierbar, da die Viskosität über die Lösungsmittelmenge reguliert werden kann. Somit ist der maximale Schichtsilicatanteil im Polymer nur durch den Anteil des Oberflächenmodifikators limitiert. Daher ist dieser Herstellungsweg für die Nutzung des maximal möglichen Aspektverhältnisses und kleineren Nanokompositvolumina relevant und eignet sich somit besonders, um über Sprühbeschichtung oder Rakeln Schichten mit Hochbarriere gegenüber Gasen wie Sauerstoff oder Wasserdampf zu generieren.^{9,48-51} Diese Barriere führt jedoch auch zur systeminhärenten Hinderung der vollständigen Lösungsmittelabgabe bei höheren Füllstoffgehalten, wodurch die Optimierung des Trocknungsprozesses zu einem entscheidenden Schritt dieser Methode wird.

Die Herstellung von Nanokompositen über **Schmelzcompoundierung** („*melt compounding*“) ist auf Matrizen mit Glasübergangs- oder Schmelztemperatur limitiert. Diese werden aufgeschmolzen und mit pulverförmigen Schichtsilicaten vermengt. Zur Anpassung der Grenzflächenspannung können auch diese zuvor vielseitig modifiziert werden. Wie bereits in **Kapitel 3.4.1.** angemerkt, ist die Viskosität der Schmelze ein stark limitierender Faktor, da sich das Drehmoment in der Compoundieranlage durch die Generierung von Grenzfläche drastisch verändert und die Verarbeitbarkeit schnell eine Grenze erreicht. Die lösungsmittelfreie und skalierbare Prozessierung einer Vielfalt technischer relevanter Polymere macht diese Methode industriell attraktiv.⁵²⁻⁵⁶ Zudem sind neben Spritzguss⁵⁷ und Blasformen⁵⁸ auch etliche Extrusionsprozesse zur Formgebung des Kompositmaterials möglich. Zu diesen gehören zum Beispiel die Folien-,⁵⁹ Profil-⁶⁰ und Schaumextrusion.⁶¹

Der dritte Herstellungsweg ist die **in-situ-Polymerisation**. Bei dieser Variante findet die Polymerisation in Anwesenheit des Schichtsilicats statt; dieses kann in

reinem Monomer oder in Lösungen dispergiert sein. Dadurch erlaubt diese Methode eine Vielzahl an Variationen. Neben der Compoundierung von Schichtsilicaten in thermoplastische Matrizen, deren wohl bekanntestes Beispiel die als Toyota-Prozess bekannte *in-situ*-Polymerisation von Nylon-6 ist,⁶²⁻⁶⁴ und in Elastomere^{65,66} ist diese Methode besonders für duromere Harzsysteme relevant.⁶⁷⁻⁶⁹ In diesem Fall wird ein flüssiges Präpolymer mit molekularem Härter vorlegt und in Anwesenheit des dispergierten Schichtsilicats zum Duromeren quervernetzt. Durch das Vorhandensein des Schichtsilicats während der Polymerisation kann sich das Polymerisationsverhalten jedoch ändern.⁷⁰ Somit hat jede der drei genannten Methode gewisse Vorzüge und Einschränkungen. Es ist also anhand der Anwendung des Nanokomposits und der Möglichkeiten und Limitierungen durch die Matrix abzuwägen, welche der Methoden anzuwenden ist.

3.4.3. Die Moduln der Schichten

Wie bereits in **Kapitel 3.1.** angemerkt, führen Schichtsilicate als Füllstoff in Nanokompositen zu einer Vielzahl von Verbesserungen gegenüber dem reinen Polymer. Bei der mechanischen Verstärkung einer Polymermatrix durch Schichtsilicate ist die Übertragung der elastischen Moduln auf die Matrix von zentraler Bedeutung. Um den Youngschen Modul von Schichtsilicaten in der Ebene ($Y_{||}$) zu bestimmen, wurde delaminierter Na-Hec_{MTT} in ausreichend verdünnter Suspension auf ein gestrecktes elastomeres Polydimethylsiloxan Substrat aufgetropft und in einer Sub-Monolage eingetrocknet. Nach Lösen der Streckung des Substrates war im Rasterkraftmikroskop eine charakteristische Faltenbildung der flexiblen Schichtsilicateinzellamellen zu beobachten. Aus der Frequenz dieser regelmäßigen Faltung konnte dann $Y_{||}$ zu 142 ± 17 GPa bestimmt werden.⁷¹ In identischer Herangehensweise konnte für eine über nicht-quellfähige Ammoniumionen verknüpfte Na-Hec_{MTT}-Doppelschicht das Youngsche Modul mit 171 ± 16 GPa angegeben werden.⁷² Damit ist bereits eine Doppelschicht des Schichtsilicats nahe an den für Sprödglimmer-Bulkmaterial bestimmten Werten für $Y_{||}$ von 180 – 200 GPa.^{73,74} Die Querkontraktionszahl, auch Poissonzahl genannt, von Schichtsilicaten wurde über Simulationen bestimmt und ist im Bereich 0,2.^{75,76} Da die elastischen Kenndaten eines Materials in mathematischer Verbindung stehen, lassen sich die weiteren Moduln und Konstanten aus dem Youngschen

Modul und der Poissonzahl berechnen.⁷⁷ Diese werden benötigt, um anhand von Modellen die Eigenschaften von Nanokompositen einer bestimmten Zusammensetzung vorherzusagen.

3.5. Mikromechanische Materialmodelle

3.5.1. Eshelbys Problem des inhomogenen Einschlusses

Viele in der Mikromechanik verwendeten Simulationen beruhen auf Grundlage der Überlegungen von *John D. Eshelby*.⁷⁸⁻⁸⁰ Dieser entwickelte eine Theorie zur Berechnung der Spannungs-, Dehnungs- und Verschiebungsfelder einer unendlichen elastischen Matrix (Elastizitätskonstante C_{ijkl}^M) und deren ellipsoiden Einschluss E (Elastizitätskonstante C_{ijkl}^E). Ein Einschluss mit anderer Elastizitätskonstante als die Matrix wird in diesem Zusammenhang als inhomogener Einschluss oder Inhomogenität bezeichnet.

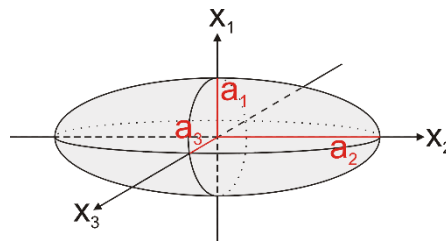


Abbildung 5: Ellipsoid mit den Hauptachsen a_i mit Zentrum im Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems.

Das Volumen eines Ellipsoids mit den Hauptachsen a_i (**Abb. 5**) lässt sich allgemein in der Form

$$\left(\frac{x_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{x_2}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{x_3}{a_3}\right)^2 \leq 1 \quad (\text{Gl. 1})$$

beschreiben. *Eshelbys* Problem beschäftigt sich nun mit der Annahme, dass der Einschluss eine Deformation D erfährt (**Abb. 6a**). Er widmet sich der Berechnung der Spannungs-, Dehnungs- und Verschiebungsfelder von Einschluss und Matrix. Als Lösungsansatz wird in einem Gedankenexperiment der ellipsoide Einschluss aus der Matrix entfernt. Dadurch ist es möglich, dass sich das Ellipsoid in einer Eigendehnung $\varepsilon_{ij}^{E*} = \text{konst.}$ verzerrt (**Abb. 6b**). Diese Eigendehnung ist definiert als die spannungsfreie Dehnung eines Materials; weder Einschluss noch Matrix sind bei diesem Schritt also einer Spannung ausgesetzt. Um das Ellipsoid (elastisch) in seine ursprüngliche Form zurückzubringen, ist eine Flächenzugkraft F_F nötig (**Abb. 6c**).

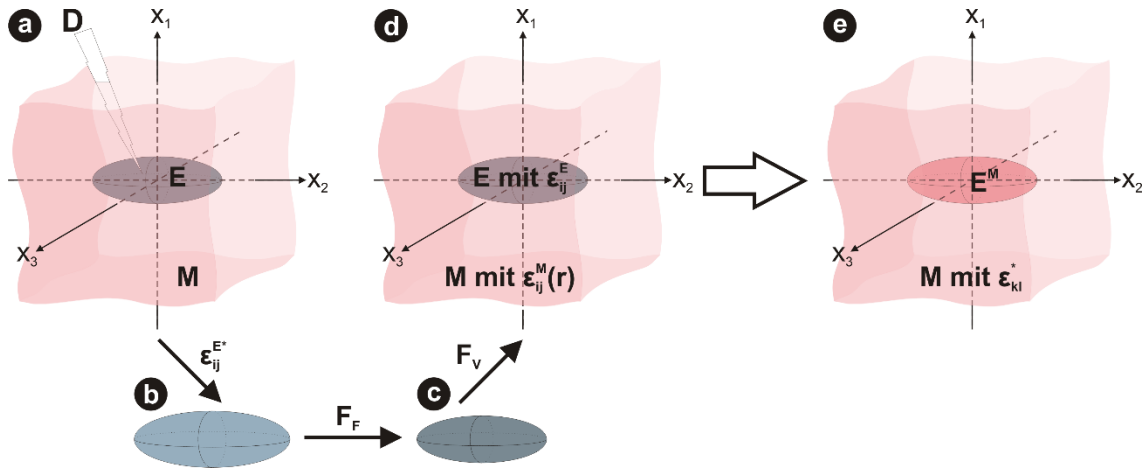


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Eshelbys Gedankenexperiment zur Bestimmung der Verstärkungswirkung eines inhomogenen Einschlusses in einer Matrix: (a) Deformationskraft auf Einschluss, (b) Eigendehnung des Einschlusses nach Herausnehmen aus der Matrix, (c) elastische Stauchung auf ursprüngliche Form, (d) Einbettung in Matrix und Lösen der Kraft, (e) Umwandlung der Inhomogenität in äquivalenten Einschluss.

Setzt man das Ellipsoid nun zurück in die Matrix, ist die Inhomogenität zunächst ohne Dehnung und steht unter Spannung. Die Matrix bleibt spannungs- und dehnungsfrei. Wird die Flächenzugkraft gelöst, wirkt eine Volumenkraft F_V desselben Betrages entgegen. Dadurch entsteht ein eingeschränkter Zustand bei Matrix und Einschluss (**Abb. 6d**). Da sich infinitesimale Dehnungen eines Körpers aus einem elastischen Anteil ϵ^{el} und einer Eigendehnung ϵ^* zusammensetzen, lässt sich formulieren:

$$\epsilon_{ij}^E = \epsilon_{ij}^{E,el} + \epsilon_{ij}^{E*} \text{ bzw. } \epsilon_{ij}^{E,el} = \epsilon_{ij}^E - \epsilon_{ij}^{E*} \quad (\text{Gl. 2})$$

Damit ergibt sich für die elastische Spannung innerhalb des Einschlusses:

$$\sigma_{ij}^{E,el} = \sigma_{ij}^E - \sigma_{ij}^{E*} = C_{ijkl}^E (\epsilon_{kl}^E - \epsilon_{kl}^{E*}) \quad (\text{Gl. 3})$$

Die infinitesimalen Dehnungen an der Grenzfläche GF von Matrix zu Einschluss müssen identisch sein.

$$\epsilon_{ij}^E = \epsilon_{ij}^M = \epsilon_{ij}^{GF} \quad (\text{Gl. 4})$$

Für die Spannung an der Grenzfläche gilt folglich:

$$C_{ijkl}^E (\epsilon_{kl}^{GF} - \epsilon_{kl}^{E*}) = C_{ijkl}^M (\epsilon_{kl}^{GF} - \epsilon_{kl}^{M*}) \quad (\text{Gl. 5})$$

Während die Dehnung und Spannung innerhalb des Einschlusses konstant sind, nehmen sie in der Matrix mit zunehmendem Abstand r asymptotisch mit

3. Einleitung

$\varepsilon_{ij}(r), \sigma_{ij}(r) \sim r^{-3}$ für $r \rightarrow \infty$ ab. *Eshelby* führt nun einen Tensor S_{ijkl} ein, der die infinitesimale Dehnung über die Eigendehnung des Einschlusses beschreibt:

$$\varepsilon_{ij}^E = S_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{E*} = \text{konst.} \quad (\text{Gl. 6})$$

Dieser Tensor ist für Ellipsoide vollständig lösbar und weist hinsichtlich seiner Indices Symmetrien auf, weshalb sich formulieren lässt:

$$S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk}, \text{ jedoch } S_{ijkl} \neq S_{klij} \quad (\text{Gl. 7, 8})$$

Außerdem ist S_{ijkl} abhängig von seiner Form, jedoch unabhängig von der Größe des Einschlusses (da die Matrix als unendlich groß betrachtet wurde).

Um das ursprüngliche Problem zu lösen, wird der inhomogene Einschluss nun zu einem äquivalenten Einschluss E^M , also einem Einschluss mit derselben Elastizitätskonstanten C_{ijkl}^M der Matrix, transferiert (**Abb. 6e**). Aus der Eigendehnung ε_{ij}^{E*} der Inhomogenität wird dadurch eine äquivalente Eigendehnung ε_{kl}^* der Matrix. Für die Dehnung und Spannung des Einschlusses lässt sich daraus angeben:

$$\varepsilon_{ij}^E = A_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* \text{ und } \sigma_{ij}^E = B_{ijkl} \sigma_{kl}^* \quad (\text{Gl. 9, 10})$$

Dabei sind A_{ijkl} und B_{ijkl} sogenannte Konzentrations- oder Einflussstensoren. Diese hängen neben S_{ijkl} von den elastischen Konstanten C_{ijkl}^E und C_{ijkl}^M und dem Einheitstensor I_{klmn} ab.⁸¹ Für stark verdünnte, also ausreichend weit voneinander entfernte, Inhomogenitäten findet *Eshelby* so explizite Lösungen für Spannungs-, Dehnungs- und Verschiebungsfelder von Matrix und Einschluss. Ebenso können mit diesem Ansatz auch Lösungen zum Einwirken einer Kraft von außen gefunden werden.⁸²

Zusammenfassend wurde also das Problem der Inhomogenität, die in der unendlichen Matrix permanent deformiert wird, mit einem äquivalenten Einschluss in einer Matrix mit makroskopischer Eigendehnung gleichgesetzt.⁸³ Der *Eshelby* Tensor S_{ijkl} ist dabei ein Hilfsmittel, der für ellipsoide Einschlüsse eine vollständige Lösung zur Bestimmung von Dehnung, Spannung und Verschiebung von Einschluss und Matrix liefert.

3.5.2. Das *Mori-Tanaka* Modell

Eshelbys Theorie wurde darauffolgend als Grundlage für eine Vielzahl weiterer Modelle verwendet. Unter anderem haben sich auch *Mori* und *Tanaka*⁸⁴ mit der Weiterentwicklung des mikromechanischen Modells befasst. In *Eshelbys* Ausführungen bleibt die Wechselwirkung einzelner Einschlüsse unbeachtet, was bei einem ausreichend geringen Anteil an Einschlüssen zu einem vernachlässigbaren Fehler führt. Bei höheren Anteilen pro Volumensegment beeinflussen sich die Einschlüsse jedoch gegenseitig. *Mori* und *Tanaka* berücksichtigen dies, indem sie der Matrix eine gemittelte effektive Belastung anrechnen. Dadurch spürt ein Einschluss benachbarte Einschlüsse über die mittlere Dehnung der Matrix. Für unverdünnte Einschlüsse lässt sich nach *Mori* und *Tanaka* daher formulieren:

$$\varepsilon_{ij}^E = G_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl}^M \text{ und } \sigma_{ij}^E = H_{ijkl} \bar{\sigma}_{kl}^M \quad (\text{Gl. 11, 12})$$

Diese neuen Tensoren G_{ijkl} und H_{ijkl} stellen eine Verknüpfung zwischen der Dehnung ε_{ij}^E bzw. Spannung σ_{ij}^E der Einschlüsse und der mittleren Dehnung $\bar{\varepsilon}_{kl}^M$ bzw. mittleren Spannung $\bar{\sigma}_{kl}^M$ der Matrix her. Sie hängen vom Einheitstensor I_{klmn} und vom *Eshelby* Tensor S_{ijkl} sowie dem Volumenanteil ϕ^E der Einschlüsse ab.⁸⁵

Die Einschlüsse sowohl bei *Eshelbys* verdünntem Ansatz als auch beim unverdünnten *Mori-Tanaka* Modell dürfen dabei unterschiedliche Größe haben, müssen aber dieselbe Form besitzen. Über diese Voraussetzung fließt schließlich auch das Aspektverhältnis in das Modell mit ein. Im Bereich der (Nano-)Komposite ist dies üblicherweise als der Quotient aus der längsten zur kürzesten Seite definiert, bei mikromechanischen Berechnungen findet man auch den inversen Bruch. Extremfälle der Ellipsoide führen zur Betrachtung von Nadeln (z.B. $a_1 = a_2 \ll a_3$) oder Scheiben (z.B. $a_1 \ll a_2 = a_3$).⁸⁶

3.5.3. Möglichkeiten, Grenzen und Abgrenzung

Benveniste hat diese Theorie nach *Mori* und *Tanaka* aufgearbeitet und präzise zusammengefasst.⁸⁷ Die Überlegungen rund um mikromechanische Betrachtungen im verdünnten und unverdünnten Fall wurden außerdem für weitere Problemstellungen erweitert.⁸⁸ Es können explizite Gleichungen für die Berechnung elastischer Moduln⁸⁹ wie den Youngschen,⁹⁰ Scher-,⁹¹ oder

Kompressionsmodul⁹² formuliert werden. Auch für die Bruchzähigkeit eines Kompositmaterials ist ein Ausdruck nach der Theorie von Mori und Tanaka zu finden.⁹³ Untersuchungen zeigten, dass bei Schichtsilicat-Polymer-Nanokompositen mehrere Mechanismen zur Steigerung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} als Maß der Bruchzähigkeit existieren. Zu diesen gehören Rissablenkung⁹⁴, Rissanhaftung⁹⁵⁻⁹⁸ und Matrixdeformation^{99, 46, 100}. Es konnte herausgearbeitet werden, dass ab einer gewissen lateralen Ausdehnung des Schichtsilicats eine Füllstoff/Rissspitzen-Wechselwirkung auftritt. An der Spitze eines natürlichen Risses bildet sich eine plastische Deformationszone aus, die z.B. das Dugdale-Modell¹⁰¹ illustriert. Durch diese Abstumpfung des Risses entsteht ein Rissspitzenöffnungswinkel δ_{tc} . Nach Irwin ist dieser definiert als:

$$\delta_{tc} = \frac{K_{Ic}^2}{Y\sigma_f} (1 - \nu^2) \quad (\text{Gl. 13})$$

Y ist in **Gl. 13** der Youngsche Modul, σ_f die Fließspannung und ν die Poissonzahl des Polymers. Eine Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Rissspitze ist nur dann möglich, wenn die laterale Ausdehnung des Füllstoffs die Größe des Rissspitzenöffnungswinkels übersteigt.^{45, 102} Ist dies der Fall, werden oben genannte Mechanismen signifikant verstärkt. Derartige Effekte, die nur indirekt mit dem Aspektverhältnis des Füllstoffs in Verbindung stehen, bleiben bei bisherigen Modellen unberücksichtigt.

Ein weiteres, häufig im Zusammenhang mit der Vorhersage von Moduln in Kompositmaterialien zu findendes Modell ist die Theorie von *Halpin* und *Tsai*.¹⁰³ Auch in diesem Modell wird ein linear elastisches, isotropes System bestehend aus einer Matrix und uniformen und gleichmäßig verteilten Einschlüssen betrachtet; diese Einschlüsse sind jedoch rechtwinklig.¹⁰⁴ Ein markanter Unterschied ist außerdem, dass Wechselwirkungen zwischen den Einschlüssen nicht berücksichtigt werden.¹⁰⁵ Ein umfassender Vergleich mit einer Vielzahl experimentell ermittelter mechanischer Kenndaten hat jedoch gezeigt, dass die Werte des *Halpin-Tsai*-Modells stärker um den Realwert streuen.¹⁰⁵

Die praktische Anwendbarkeit der Übertragung *Mori-Tanaka* basierter Überlegungen auf Modelle zur Vorhersage des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Nanokompositen wird in **Kapitel 6.1.** diskutiert.

3.6. Problemstellung

3.6.1. Thermische Ausdehnung von Hectorit-Polymer-Nanokompositen

Klassische Leiterplatten für elektronische Geräte im breiten Alltagssektor bestehen aus glasfaserverstärktem Epoxidharz. Eine wichtige Anforderung an das Kompositmaterial ist neben den mechanischen Voraussetzungen, der Dielektrizität und der nötigen Temperaturstabilität auch die thermische Ausdehnung des Substrats. Weichen die Ausdehnungskoeffizienten der leitenden und nichtleitenden Komponenten zu stark voneinander ab, führen Spannungen beim Aufbringen der Lötunkte auf die Kupferleitbahnen zum Ablösen oder Brechen der Pfade und folglich zum Versagen des Bauteils. Glasfaserverstärktes Epoxidharz erfüllt all diese Voraussetzungen und scheint für diesen Einsatzbereich optimal zu sein. Dennoch existieren durch immer striktere Vorschriften seitens Umweltschutz zwei große Kritikpunkte: Zum einen werden dem Harz molekulare bromhaltige Additive beigemischt, um die Flammenschutzvorschriften einzuhalten. Allerdings werden diese bromhaltigen Zusätze als toxisch eingestuft und ihre Verwendung ist abnehmend. Zum anderen können Leiterplatten nicht recycelt werden. Es können weder alle Einzelkomponenten zurückgewonnen werden, noch ist es möglich das faserverstärkte Epoxidharz direkt für neue Leiterplatten aufzuarbeiten.

Wünschenswert als Leiterplattensubstrat wäre also ein Material, welches

- ausreichend temperaturstabil ist
- den mechanischen Anforderungen gerecht wird
- insbesondere eine thermische Ausdehnung ähnlich der von Kupfer besitzt
- dielektrische Grenzwerte einhält

also im Wesentlichen die Kerneigenschaften der Epoxidleiterplatten besitzt, jedoch zusätzlich

- Flammenschutzvorschriften ohne toxische Additive erfüllt
- idealerweise komplett recycelbar ist.

Neben Epoxidharzen würden sich auch die temperaturstabilen Polyimide als Matrix eignen, jedoch ist auch deren Schmelztemperatur aufgrund des hohen aromatischen Strukturanteils meist oberhalb der Zersetzungstemperatur. Somit zählen Polyimide ebenso wie Epoxyharze zu den Duromeren, deren

Recyclbarkeit bereits durch diese Tatsache limitiert ist. Fügt man in Polyimide allerdings weitere funktionelle Gruppen wie z.B. Ether ein, wird die Beweglichkeit der ursprünglich starren Polymerketten erhöht und das Polymer so „thermoplastischer“. Die Gruppe der Polyetherimide erfüllt daher nicht nur das Kriterium der Temperaturstabilität, sondern trägt auch zum mechanischen Anforderungsprofil und der Erhöhung der Recyclbarkeit bei. Außerdem besitzen Polyetherimide niedrige dielektrische Eigenschaften, die für ein zu isolierendes Substrat unabdingbar sind. Allerdings ist der Ausdehnungskoeffizient von Polymeren üblicherweise größer als der von Kupfer (17 ppmK^{-1}). Somit bleibt es die Aufgabe eines oder mehrerer Füllstoffe, den Flammenschutz zu gewährleisten und die thermische Ausdehnung an die Ausdehnung von Kupfer anzugleichen. Der schichtförmige Füllstoff Hectorit ist aufgrund seiner stark anisotropen Erscheinung in der Lage die Flammausbreitung durch Krustenbildung zu hemmen. Herauszuarbeiten ist nun, in welchem Ausmaß Hectorit in der Lage ist, die thermische Ausdehnung im Nanokomposit zu reduzieren. Mit einem geeigneten Modell wäre man dann in der Lage, das System auf industrielle Umsetzbarkeit zu optimieren. In **Kapitel 6.1.** wird daher ein solches Modell gesucht, das mit den Variablen Volumenanteil und Aspektverhältnis die thermische Ausdehnung von Nanokompositen möglichst genau widerspiegelt.

3.6.2. Quellung von Na-Hectorit in wässrigen Acetonitrilgemischen

Ladungshomogene Schichtsilicate wie der Hochtemperatur-getemperte Hectorit bieten nicht nur in den Schichten ein breites Forschungsspektrum, sondern auch in der intrakristallinen Zwischenschicht. Während ladungshomogener Na-Hec_{MMT} geringer Schichtladung spontan osmotisch quillt, kann dieser Schritt durch Zugabe von Elektrolyten oder organischen Lösungsmitteln gehemmt werden. Letzteres wurde bisher verwendet, um die Taktoiden für Wechsellagerungen kristallin zu quellen. Der mit Ethanol/Wasser-Gemischen kristallin gequollene Zwischenraum war groß genug, um eine Vielzahl von Kationenaustausch-Reaktionen zu ermöglichen. Von Interesse ist nun jedoch, mehr Kontrolle über diesen Reaktionsraum zu erlangen. In erster Linie sollen dabei folgende Fragen beantwortet werden:

- Ist die Größe bzw. die Höhe des Zwischenschichtraums in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung einstellbar?
- Wie setzt sich der Zwischenschichtraum zusammen?

Diese Grundlagenforschung schafft die Basis, um künftig vor allem hochgefüllte Nanokomposite aus dem kristallin gequollenen Zustand synthetisieren zu können. Diese Hybridmaterialien würden dann nicht nur aus einer erheblichen Lösungsmittelleinsparung entstehen, sondern idealerweise auch eine höhere Ordnung aufweisen. **Kapitel 6.2.** beschreibt daher die Untersuchung der Quellung des Zwischenschichtraums in Acetonitril und dessen wässrigen Mischungen.

3.6.3. Steigerung der Bruchzähigkeit im kohlefaserverstärkten Epoxidharz

Wie in **Kapitel 3.3.** verdeutlicht, hängt die Quellfähigkeit des Hectorits in Wasser und organischen Lösungsmitteln stark von der Art der Zwischenschichtkationen ab. **Kapitel 3.4.1.** beschreibt, wie dieses Quellverhalten dazu genutzt werden kann, das Aspektverhältnis von Na-Hec_{GT} zu variieren. Während der Austausch von Na⁺ gegen Mg²⁺ zu einem stark scherlabilen Zustand führt, unterbinden K⁺-Ionen in der Zwischenschicht die Quellbarkeit vollständig und erzeugen ein schersteifes Taktoid. Dies ist vor allem bei Nanokompositen zur Steigerung mechanischer Eigenschaften von Nutzen. Ein so maßgeschneiderter Füllstoff besitzt eine vergleichsweise geringe Ober- bzw. Grenzfläche, behält jedoch eine hohe laterale Ausdehnung und ermöglicht daher eine gute Verarbeitbarkeit ohne scherlabile Schwachstellen. In der Vergangenheit wurde so bereits die Zähigkeit verschiedener Polymermatrizen gesteigert. In manchen Bereichen ist jedoch die Festigkeit solcher Nanokomposite nicht ausreichend, um den hohen Anforderungen gerecht zu werden. Kohle- oder glasfaserverstärkte Harze finden durch ihre hohe Festigkeit häufig dort Einsatz, wo durch Leichtbauweise Energie eingespart werden kann. Wie einleitend beschrieben (**Kapitel 3.1.**), besitzen Flugzeuge heute zum Teil bereits einen CFK-Anteil von mehr als 50 %. Dieses Kompositmaterial ist jedoch sehr spröde und eine Zähigkeitssteigerung durch elastomere oder thermoplastische Partikel geht mit Verlusten in der Festigkeit einher. Es gilt daher herauszufinden, in wieweit es möglich ist, mit Hectorit die Zähigkeit von CFKs ohne Festigkeitsverlust zu steigern. Die Literatur bietet zwar bereits ein breites Spektrum durchgeführter Versuche, jedoch ist aufgrund der

3. Einleitung

Parametervielfalt (Harzsystem, Faservolumengehalt, Faserausrichtung usw.) sowie teils widersprüchlicher Erkenntnisse keine abschließende Beurteilung möglich. In **Kapitel 6.3.** wird daher ein CFK-System mit einem hohen Faservolumengehalt (60 Vol %) betrachtet, welches mit MMT und Hectorit Füllstoffe unterschiedlicher lateraler Ausdehnung enthält. Anhand dieser Versuchsreihen soll beantwortet werden:

- Ist es möglich die Zähigkeit in den verbleibenden 40 Vol % Harz zu steigern?
- Welche Auswirkung hat die laterale Ausdehnung von Schichtsilicaten im Hinblick auf den limitierten Raum zwischen den Kohlefasern?
- Wird die Rissfortpflanzung in Modus I (einfache Rissöffnung) und in Modus II (Längsscherung) auf die gleiche Weise beeinflusst?

Die Beantwortung dieser Fragen soll dabei helfen, den Einfluss von Hectorit auf das Bruchverhalten von CFKs besser beurteilen zu können.

4. Synopsis

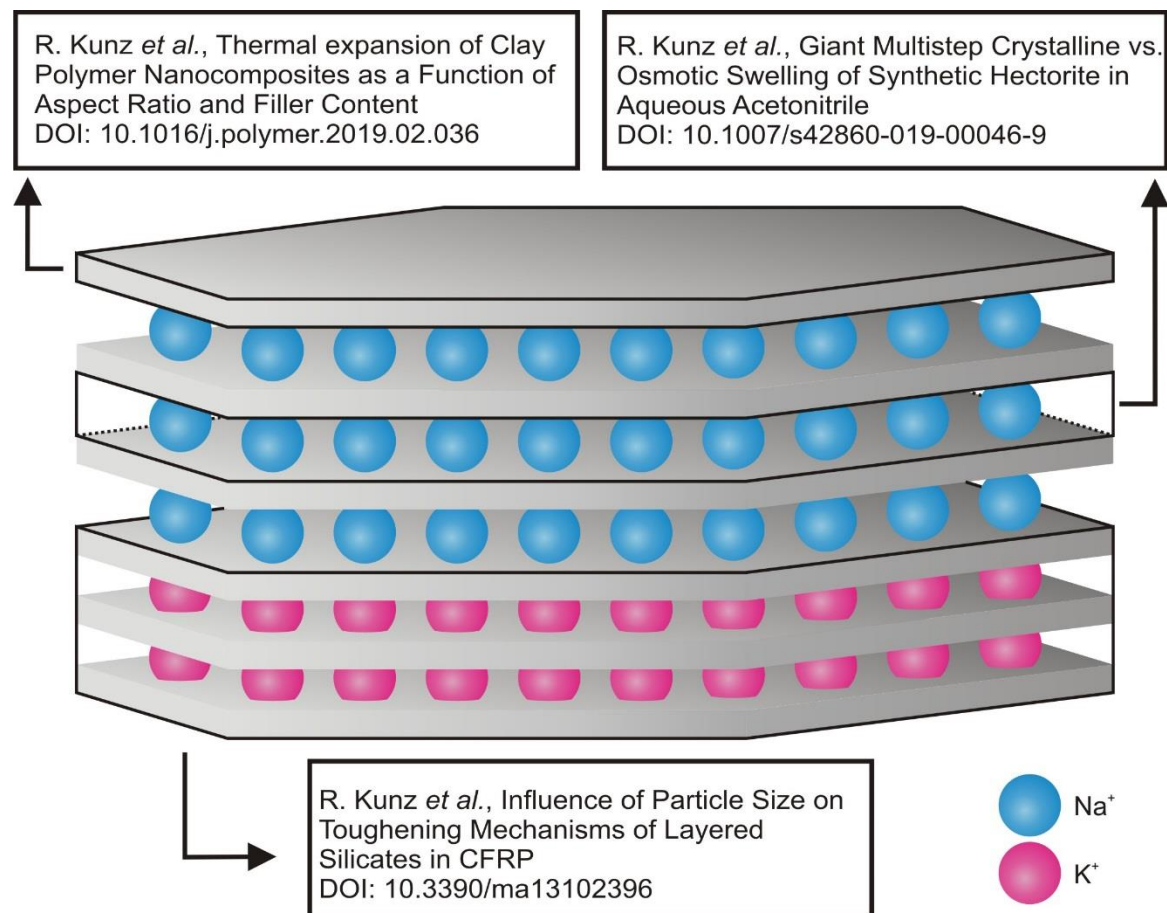


Abbildung 7: Übersicht über die geleisteten Publikationen. Der schematisch dargestellte Hectorit-Taktoid besitzt im oberen Teil quellfähige Na⁺ als Zwischenschichtkationen (blau) und im unteren Bereich nicht-quellfähige K⁺-Kationen (magenta).

Die vorliegende Dissertation enthält drei Manuskripte, deren Eingliederung in das Gesamtkonzept der Arbeit schematisch in **Abb. 7** dargestellt ist. Im folgenden Kapitel wird delaminierter Na-Hec in zwei stark divergierenden Aspektverhältnissen genutzt, um unterschiedliche Modelle zur Vorhersage der thermischen Ausdehnung in Nanokompositen auf deren praktische Genauigkeit zu untersuchen. Das Augenmerk des nächsten Abschnitts liegt auf der Reaktivität des Zwischenschichtraums hinsichtlich kristalliner und osmotischer Quellung in wässrigen Acetonitrilgemischen. Im dritten Teil der Arbeit werden die mechanischen Kenndaten eines exfoliierten Taktoids genutzt, um die Bruchzähigkeit einer faserverstärkten Harzmatrix zu erhöhen.

4.1. Thermische Ausdehnung von Hectorit-Polymer-Nanokompositen

Wie in **Kapitel 3.6.** beschrieben, ist es von großem wirtschaftlichen Interesse, einen neuen Lösungsansatz für Leiterplattensubstrate zu finden, um dieses zentrale Bauteil nachhaltiger zu gestalten.

In der bereits erschienenen Publikation (**Kapitel 5.1.**) wurde das Hochtemperaturpolymer Polyetherimid als vielversprechende Matrix gewählt, um daran den Einfluss von Hectorit als Füllstoff auf die thermische Ausdehnung im Komposit zu untersuchen. Es existiert eine Reihe an Modellen, die die thermische Ausdehnung von Kompositen mit anisotropen Füllstoffen anhand unterschiedlicher mechanischer Kenndaten in Abhängigkeit des Volumenanteils vorhersagen. Aufgabe war es nun, die unterschiedlichen Modelle auf deren praktische Anwendbarkeit hin zu untersuchen.

Hierzu wurde zunächst der thermische Ausdehnungskoeffizient von Na-Hec_{MTT} bestimmt. Dies geschah durch Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen der Hectorit-Taktoide bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 30 °C (**Abb. 8a**) und 700 °C. Durch die Ausdehnung des Schichtsilicats bei zunehmender Hitze war eine Verlagerung der Reflexe zu beobachten (**Abb. 8b**). Nach einer Pawley-Verfeinerung konnten so die Dimensionen der Einheitszelle bei den ausgewählten Temperaturen aufgeschlüsselt werden.

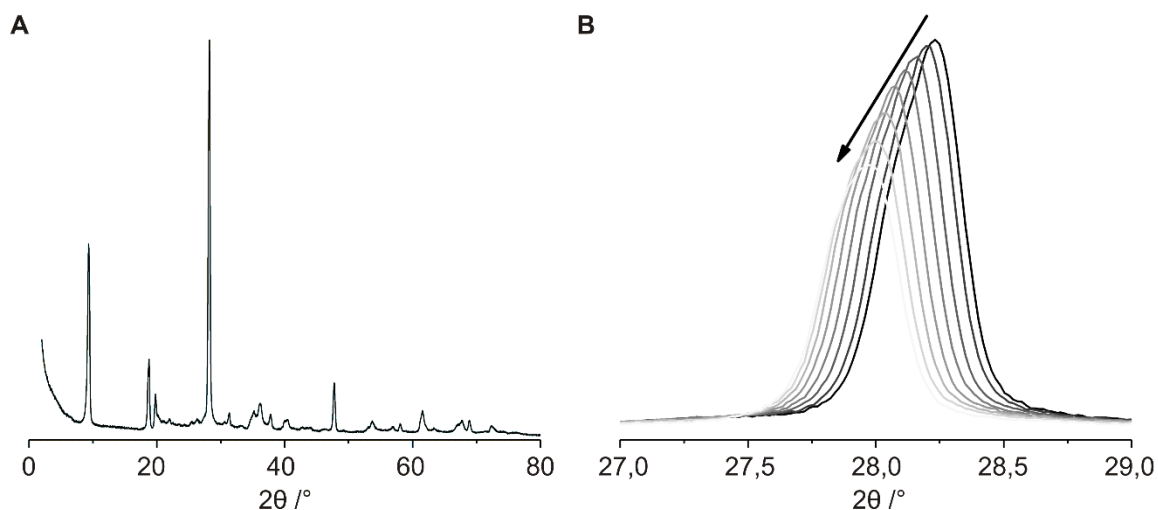


Abbildung 8: A: Pulverdiffraktogramm eines trockenen Na-Hec_{MTT}, gemessen zwischen 2-80° 2 θ bei 30 °C; B: Verschiebung des intensiven 003 Reflexes mit ansteigender Temperatur von 30 °C bis 700 °C (Pfeilrichtung).

Aus diesen Informationen kann direkt der richtungsabhängige thermische Ausdehnungskoeffizient ermittelt werden. Anders als in einer früheren Arbeit aus den 1960er Jahren ist die Ausdehnung der Plättchen beinahe isotrop und besitzt einen gemittelten Wert von $\theta_{abc} = 12 \text{ ppmK}^{-1}$.

Um die verschiedenen Aspektverhältnis-sensiblen Modelle auf deren praktischen Nutzen untersuchen zu können, war ein Füllstoff von zwei stark divergierenden Aspektverhältnissen mit schmaler Partikelgrößenverteilung nötig. Um dies zu gewährleisten wurde neben dem unbearbeiteten Na-Hec_{MTT} mit einer mittleren lateralen Ausdehnung von $22 \mu\text{m}$ ein mit Ultraschall behandelter Na-Hec_{MTT} verwendet. Die hochfrequente Schwingung des Ultraschallfingers brach die Plättchen, bis ein Plateau von 100 nm erreicht wurde.

Die Nanokomposite für die praktische Untersuchung der thermischen Ausdehnung wurden über das Lösungsmittelverfahren hergestellt. Um eine hohe Dispergiergüte zu ermöglichen, wurde ein Organokation als Modifikator synthetisiert, welches der Wiederholeinheit des Polymers ähnelt. Filme mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen wurden durch mehrfaches Rakeln einer Suspension mit den entsprechenden Komponentenanteilen erhalten.

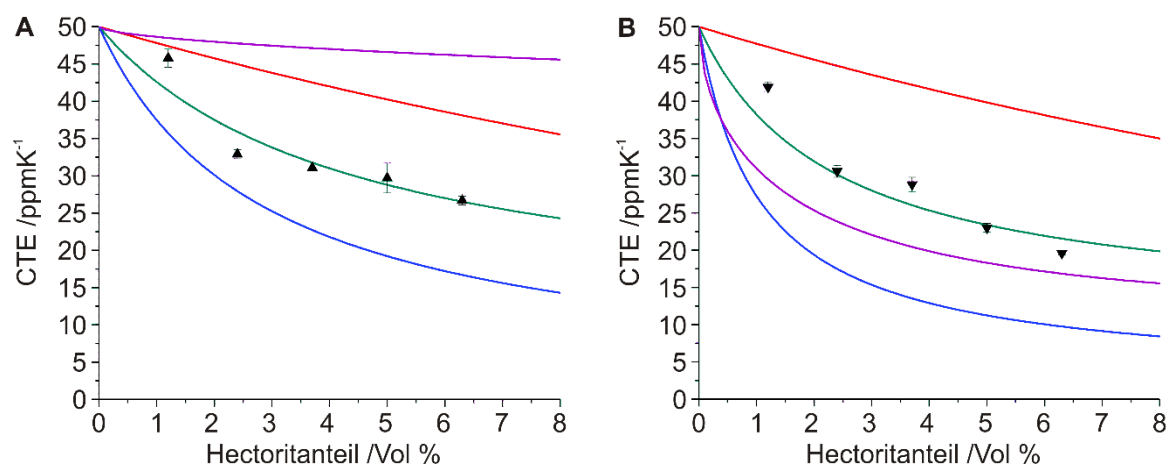


Abbildung 9: Experimentell bestimmte thermische Ausdehnungskoeffizienten für unterschiedliche Hectorit-Volumenanteile mit Aspektverhältnis 100 (A) und 22.000 (B) sowie die vorgeschlagenen Modelle von Guseva (violett), Chow (rot), Lu (grün) und Lee (blau).

Basierend auf den verfügbaren Modellen ließen sich mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Füllstoff und Matrix sowie unterschiedlichen

stoffspezifischen mechanischen Konstanten die theoretischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit des Füllstoffanteils eines bestimmten Aspektverhältnisses berechnen. Es stellte sich heraus, dass Lus Modell die praktischen Ergebnisse der beiden Versuchsreihen unterschiedlicher Aspektverhältnisse am genauesten widerspiegelte (**Abb. 9A und B**).

Für die industrielle Umsetzbarkeit durch Schmelzcompoundierung galt es dann, anhand des verifizierten Modells eine ideale Kombination aus Aspektverhältnis und Volumenanteil des Füllstoffs zu bestimmen. Bei der Compoundierung von Kompositmaterialien ist es besonders wichtig, die Grenzfläche des Füllstoffes gering zu halten, um die Viskosität verarbeitbar zu halten. **Abb. 10** zeigt Kombinationen aus Aspektverhältnis und Volumenanteil, welche nach Lu den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Polymermatrix dem von Kupfer angleichen.

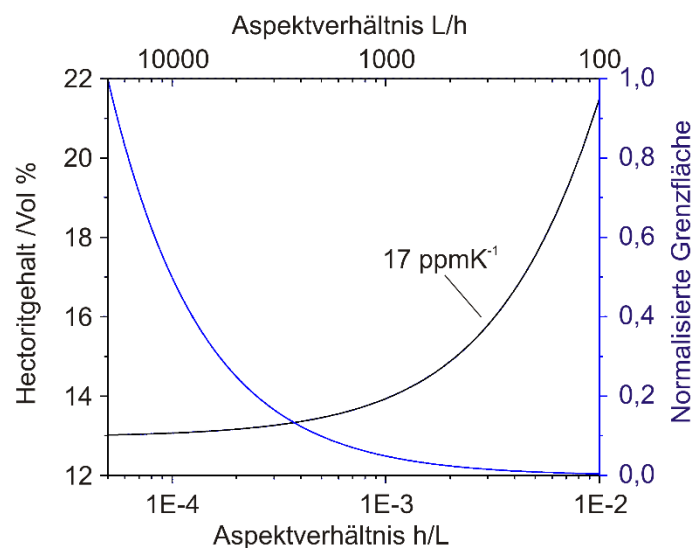


Abbildung 10: Lus Modell umgestellt mit vorgegebenem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 17 ppmK⁻¹ als Funktion des Füllstoff-Volumenanteils in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses (schwarz) und normalisierter Verlauf der Grenzfläche in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses (blau).

Daraus wurde ersichtlich, dass der Einfluss des Aspektverhältnisses abnimmt und der Volumenanteil damit mehr an Bedeutung gewinnt. Es lag daher nahe, für eine industrielle Umsetzung ein Aspektverhältnis von etwa 1000 zu wählen, da der benötigte Volumenanteil des Hectorits hier bereits fast das Plateau erreicht hat, die Grenzfläche aber noch vergleichsweise klein ist.

4.2. Quellung von Na-Hectorit in wässrigen Acetonitrilgemischen

Na-Hec_{MTT} quillt in flüssigem Wasser spontan osmotisch (vgl. **Kapitel 3.3.1.**). Diese Aktivität des Wassers kann durch Zugabe organischer Lösungsmittel reduziert werden (vgl. **Kapitel 3.3.2.**). Eine Kontrolle über das Quellverhalten und damit verbunden eine Maßschneidung des Zwischenschichttraums bietet eine Grundlage zur Optimierung von Kationenaustauschreaktionen sowie eine volumenreduzierte und damit umweltfreundlichere Verarbeitung lösungsmittelbasierter Verarbeitungsschritte.

In der eingereichten Arbeit zum Quellverhalten von Na-Hec_{MTT} wurde der Schichtabstand der Hectoritlamellen in Abhängigkeit des Wassergehaltes wässriger Acetonitrilgemische bestimmt. Dieses binäre Lösungsmittelgemisch stellte sich bereits in Vorarbeiten als besonders interessant heraus. Zur Analyse des Quellverhaltens wurde trockener Na-Hec_{MTT} mit unterschiedlichen Acetonitril/Wasser-Gemischen auf einen gleich bleibenden Feststoffanteil von 10 Gew % überschichtet und für fünf Tage im geschlossenen Gefäß gequollen.

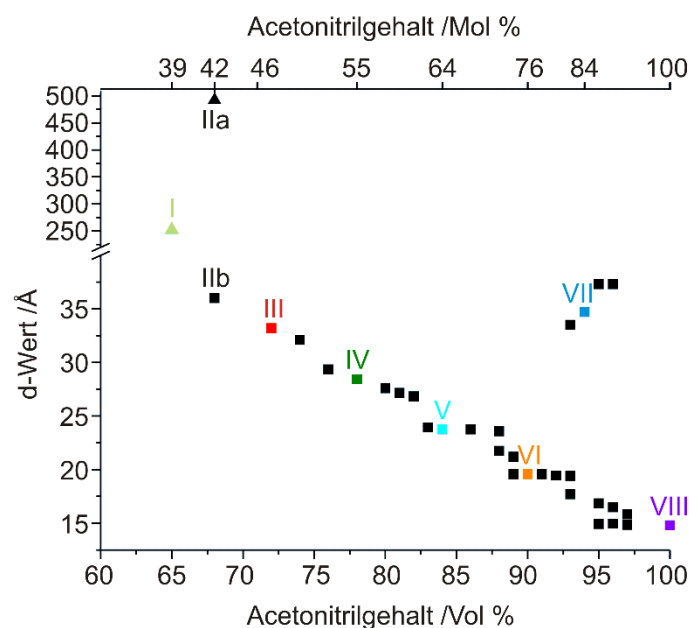


Abbildung 11: d -Werte der Na-Hec_{MTT}-Taktoide in Abhängigkeit des Acetonitrilvolumengehaltes. Osmotisch gequollene Phasen sind als Dreiecke dargestellt, kristallin gequollene als Quadrate. Darüberhinaus stehen die farbigen Datenpunkte für d -Werte mit rationalen $00l$ -Serien, während schwarz dargestellte Messwerte eine irrationale $00l$ -Serie nach sich ziehen.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Schichten bis zu einem Acetonitrilgehalt von 65 Vol % osmotisch quollen (**Abb. 11 I**). Dies zeigte sich durch einen sehr großen Schichtabstand von 252 Å in der Kleinwinkelstreuung, der in guter Übereinstimmung mit dem aus den Dichten der Fest- und Flüssigkomponente berechenbaren Schichtabstand war. Eine Erhöhung des organischen Anteils des Lösungsmittelgemisches führte zunächst zu einem zweiphasigen Gemisch: Bei 68 Vol % Acetonitril koexistierte eine osmotisch gequollene Phase (**Abb. 11 IIa**) mit einem Schichtabstand der den theoretischen Wert überstieg mit einer kristallin gequollenen Phase (**Abb. 11 IIb**). Der zweiphasige Bereich war bereits bei 71 Vol % zugunsten eines rein kristallinen d -Wertes von 33,3 Å verschwunden (**Abb. 11 III**). Eine Betrachtung der 001-Serie der Weitwinkelstreuungsmessung zeigte außerdem einen Variationskoeffizienten von 0,16 % und damit nach *Bailey*¹⁰⁶ eine rational geordnete und gleichmäßige Quellung. Insgesamt konnten so sechs konkrete, also uniform gequollene Solvatationsstufen indiziert werden (**Tabelle 1**).

Tabelle 1: d -Werte für Na-Hec_MTT in ausgewählten Acetonitril/Wasser-Mischungen mit Variationskoeffizienten unter 0,75 %.

Vol % Acetonitril	d -Wert /Å	Variationskoeffizient /%
71	33,3	0,16
78	28,5	0,03
84	23,8	0,06
90	19,6	0,24
94	34,4	0,34
100	14,8	0,26

Mit steigendem Acetonitrilanteil wurden diese Schichtabstände für 78 Vol % (**Abb. 11 IV**), 84 Vol % (**Abb. 11 V**), 90 Vol % (**Abb. 11 VI**) und 100 Vol % (**Abb. 11 VIII**) immer kleiner. Einzig der d -Wert von 34,4 Å bei der Quellung in 94 Vol % Acetonitril passte nicht in diese stufenartige Abnahme mit zunehmendem organischen Anteil (**Abb. 11 VII**). Der Grund für diesen Sonderfall lag in der Natur der Basalreflexion (**Abb. 12**). Der 001 Reflex konnte eindeutig als Überstrukturreflex indiziert werden, dessen zugehöriger d -Wert genau der Summe der d -Werte der 90 Vol % und 100 Vol % Probe entsprach. Dies gab bereits einen ersten Hinweis auf eine geordnete Wechsellagerung aus der Zwischenschichtzusammensetzung der angrenzenden uniform gequollenen Solvatationszustände.

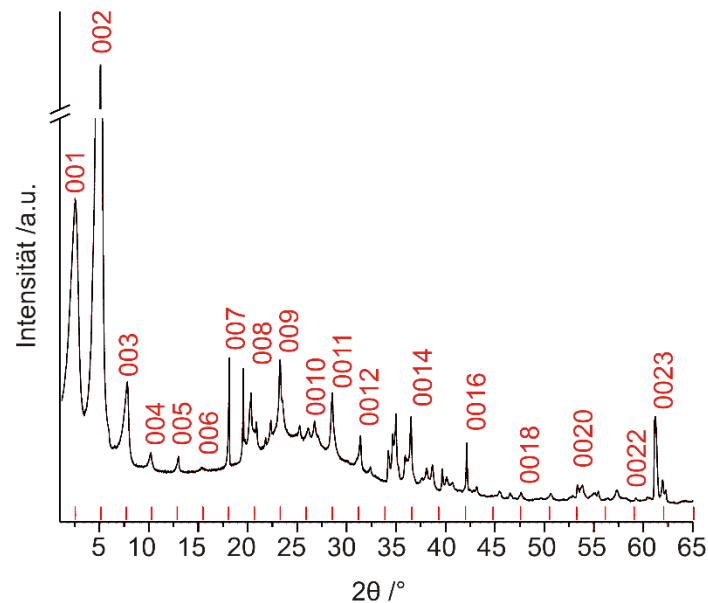


Abbildung 12: Weitwinkelstreuungsmessung von Na-HeCMTT in 94 Vol % Acetonitril. Indizierte *00l* Reflexe sind mit roten Zahlen gekennzeichnet, theoretische Positionen mit roten Strichen.

Um nun Informationen über die Zusammensetzung der Zwischenschicht zu erhalten, wurden die ausgewählten Acetonitril/Wasser-Gemische benutzt, um mittels Karl-Fischer-Titration die Änderung der Zusammensetzung des Überstandes zu analysieren. Aus den bekannten d -Werten, definierten Einwaagen und der Änderung des Wasseranteils konnte so auf die Zusammensetzungen des Zwischenschichttraumes geschlossen werden (**Tabelle 2**).

Tabelle 2: Berechnete Lösungsmittel-Kapazitäten in Na-HeCMTT bei den ausgewählten Acetonitril/Wasser-Gemischen.

Acetonitril-Anteil /Vol %	71	78	84	90	94	100
Acetonitril-Kapazität /mmolg ⁻¹	9,0	7,6	6,0	5,2	4,5	3,7
Wasser-Kapazität /mmolg ⁻¹	23,8	17,9	12,5	6,0	2,9	0

Es konnte herausgearbeitet werden, dass trotz ausreichender Verfügbarkeit an Wasser immer auch Acetonitril im Zwischenschichtraum adsorbiert wurde. Die Berechnung des arithmetischen Mittels der Kapazitäten der 90 Vol % und 100 Vol % Acetonitril Proben war zudem in guter Übereinstimmung mit der Kapazität der Quellung in 94 Vol% Acetonitril. Dies war ein weiteres Indiz für eine geordnete Wechsellagerung der beiden Zusammensetzungen der Zwischenschichträume.

4.3. Steigerung der Bruchzähigkeit im kohlefaserverstärkten Epoxidharz

Schichtsilicate in Nanokompositen sind in der Lage, bis zu einem gewissen Maß die Bruchzähigkeit von Polymeren zu steigern. Diese Fähigkeit ist durch Parameter wie die laterale Ausdehnung und das Aspektverhältnis, die Anbindung an die Polymermatrix und die Dispergierqualität, aber auch den interpartikulären Abstand limitiert. Besonders letzteres spielt eine entscheidende Rolle, wenn die Bruchzähigkeit nicht in einfachen Nanokompositen, sondern in CFKs gesteigert werden soll. Die zusätzliche Einbringung von Kohlefasern limitiert den Platz und damit auch die zähigkeitssteigernde Fähigkeit weiter. Die erhöhte Zähigkeit von CFKs ist jedoch essentiell, um die Relevanz des energieeffizienten Leichtbau-Verbundwerkstoffs weiter im Flugzeugbau zu steigern.

Ziel dieser Arbeit war es, insbesondere den Einfluss der lateralen Ausdehnung auf die Bruchzähigkeit hinsichtlich einfacher Rissfortpflanzung und Längsscherung zu untersuchen. Hierzu wurden zum einen mit MMT ein natürliches Schichtsilicat geringer lateraler Ausdehnung von 100-300 nm und zum anderen mit Na-Hec_{GT} ein synthetisches Schichtsilicat großer mittlerer lateraler Ausdehnung von 5 µm als Füllstoff verwendet. Durch die in **Kapitel 3.4.1** beschriebene Vorbehandlung wurde das synthetische Schichtsilicat in Stapeln schersteifer Schichten (K-Hec) verwendet. Die Oberfläche der Smectite wurde mit einem Phosphoniumsalz organophilisiert, um die Grenzfläche zur Harzmatrix anzupassen. Die Qualität dieser Modifizierung wurde zunächst in reinem Epoxidharz untersucht (**Abb. 13**).

Es war zu erkennen, dass mit K-Hec im gesamten untersuchten Bereich bis 2,9 Vol % ein beinahe linearer Anstieg der Bruchzähigkeit (hier dargestellt durch die kritische Energiefreisetzungsrate bei einfacher Rissöffnung G_{Ic}) möglich war und insgesamt eine Steigerung der Bruchzähigkeit von 229 % erreicht wurde. Anderes Verhalten zeigte der Verlauf mit MMT. Während zunächst ein etwas langsamerer Anstieg der Bruchzähigkeit bis hin zu einer Verbesserung von 87 % zu beobachten war, brach die bruchzähigkeitssteigernde Wirkung im Verlauf ab und erreichte mit 2,9 Vol % etwa wieder Zähigkeit der reinen Matrix. Ein möglicher Grund für diesen Einbruch der Zähigkeit war die Schwachstelle in den Zwischenschichten kleiner scherlabiler MMT Taktoide oder Agglomeraten.

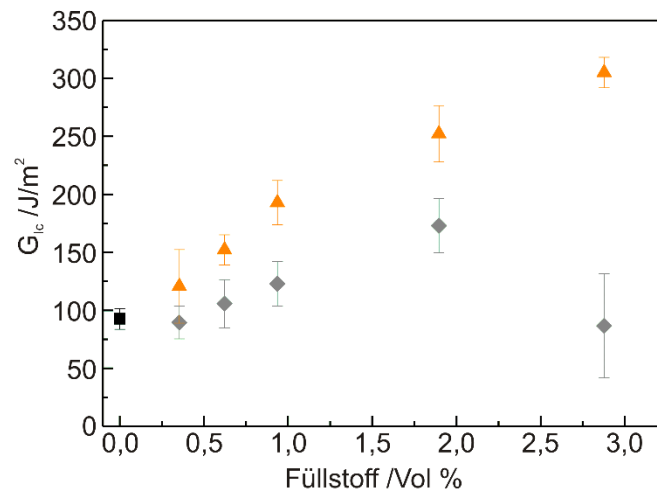


Abbildung 13: Die kritische Energiefreisetzungsrate in Epoxidharz bei einfacher Rissöffnung in Abhängigkeit des Volumenanteils von K-Hec (orange) bzw. MMT (grau) im Vergleich zum Reinharz (schwarz).

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigten, dass durch die Oberflächenmodifikation der Schichtsilicate eine optimierte Grenzfläche geschaffen werden konnte, die eine hohe Dispergiertüte in der Epoxidmatrix ermöglichte. Dieser organophilisierte Füllstoff wurde in der nächsten Versuchsreihe als Additiv in sogenannten *Prepregs* (*preimpregnated fibers* = vorimprägnierte Fasern) verwendet. Hierzu wurde das Epoxid nach der Dispergierung des Schichtsilicats nicht direkt ausgehärtet, sondern zunächst mit Kohlefasern laminiert. Der Kohlefaser-Volumenanteil betrug 60 Vol %, was einen stark limitierten Platz für das Schichtsilicat-Epoxid-Nanokomposit im Zwischenraum zur Folge hatte, aber dem CFK eine hohe Ausgangsfestigkeit gab. Von diesem Kompositmaterial wurde zunächst G_{IC} in Abhängigkeit des Schichtsilicatanteils bestimmt (**Abb. 14**).

Auch hier wuchs G_{IC} zunächst durch K-Hec schneller als mit MMT, was im steileren Anstieg der Messwerte mit steigendem Schichtsilicatanteil deutlich wurde. Anders als im Nanokomposit wurde hier jedoch bereits bei 0,9 Vol % K-Hec der maximal mögliche Anteil überschritten und die Zähigkeitsteigernde Wirkung brach ein. Sowohl für K-Hec als auch MMT wurde die maximale Bruchzähigkeitssteigerung mit 0,7 Vol % erreicht; hier wurde G_{IC} 35 % bzw. 15 % erhöht.

4. Synopsis

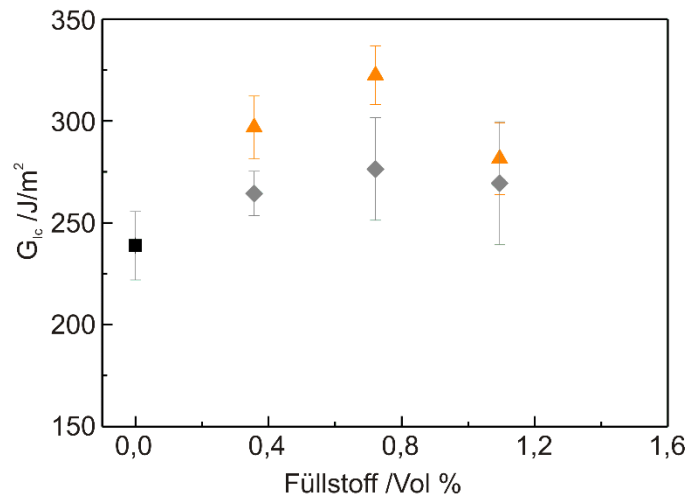


Abbildung 14: Die kritische Energiefreisetzungsrate im CFK-Bauteil bei einfacher Rissöffnung in Abhängigkeit des Volumenanteils von K-Hec (orange) bzw. MMT (grau) im Vergleich zum reinen CFK (schwarz).

Ein ganz anderer Verlauf zeigte sich bei der mechanischen Beanspruchung durch Längsscherung innerhalb des Laminates (**Abb. 15**).

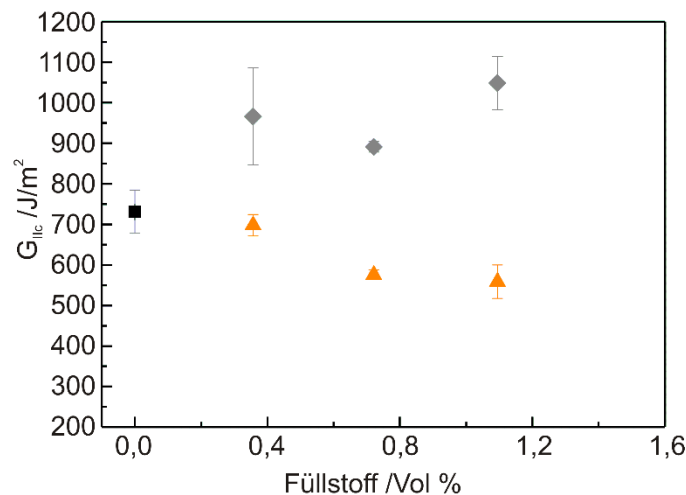


Abbildung 15: Die kritische Energiefreisetzungsrate im CFK-Bauteil bei Längsscherung in Abhängigkeit des Volumenanteils von K-Hec (orange) bzw. MMT (grau) im Vergleich zum reinen CFK (schwarz).

Bereits kleine Volumenanteile von K-Hec setzten G_{IIc} herab; ein Anteil von 1,1 Vol % führte zu einer Reduktion auf 76 % des Ausgangswertes. Im Gegensatz dazu konnte MMT G_{IIc} mit identischem Volumenanteil um 44 % steigern.

Als Ursache für diesen Verlauf wurde der limitierte Platz zwischen den Kohlefasern gefunden. Während der hohe Faservolumengehalt bereits die lineare Steigung von

G_{Ic} mit steigendem Schichtsilicatanteil abschnitt, konnte bei genauerer Betrachtung der G_{IIc} Bruchfläche eine Art „Filterungseffekt“ festgestellt werden. Die großen K-Hec Partikel legten sich zunehmend flach auf die Fasern, überbrückten so den Zwischenraum und verhinderten die Ausbildung sogenannter Hackling-Strukturen, welche zu einer erhöhten Bruchoberfläche und damit auch Energiefreisetzungsrate führen. Um sowohl G_{Ic} als auch G_{IIc} mit K-Hec zu steigern, muss eine ideale mittlere Partikelgröße gefunden werden, die größer als der Rissspitzenöffnungswinkel im verwendeten Harzsystem ist, aber klein genug, um den Faserzwischenraum nicht zu überbrücken und dadurch den Hackling-Mechanismus nicht zu behindern. Zudem können die polymerreichen Zonen im CFK über *Interleaf-Prepregs* durch den Zusatz von thermoplastischen Partikeln gezielt vergrößert werden.

5. Verwendete Literatur

- 1 Plastics – the Facts 2018. (https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf, aufgerufen am 04.03.2019)
- 2 Michler, G. H. & Baltá-Calleja, F. J. *Nano- and Micromechanics of Polymers: Structure Modification and Improvement of Properties*. (Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2012).
- 3 PlasticsEurope. *World Plastics Production 1950 - 2015*, (<https://committeee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf>, aufgerufen am 04.03.2019)
- 4 *Airbus A350 XWB besteht zu 53 % aus Kohlefaser-Verbundwerkstoffen*, (<https://www.plastverarbeiter.de/15818/airbus-a350-xwb-besteht-zu-53-aus-kohlefaser-verbundwerkstoffen/#>, aufgerufen am 04.03.2019)
- 5 *Thermosets vs. thermoplastics: Is the battle over?*, (<https://www.compositesworld.com/articles/thermosets-vs-thermoplastics-is-the-battle-over>, aufgerufen am 04.03.2019)
- 6 *Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess)*, (https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Broschueren/progress_broschuere_de_bf.pdf, aufgerufen am 04.03.2019)
- 7 *Flammschutzmittel DecaBDE ab 2019 verboten* (<https://www.dnr.de/eu-koordination/eu-umweltnews/2017-chemie-nanotechnologie/flammschutzmittel-decabde-ab-2019-verboten>, aufgerufen am 04.03.2019)
- 8 Ray, S. S. & Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* **28**, 1539-1641, doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002 (2003).
- 9 Tsurko, E. S. *et al.* Can high oxygen and water vapor barrier nanocomposite coatings be obtained with a waterborne formulation? *Journal of Membrane Science* **540**, 212-218, doi:10.1016/j.memsci.2017.06.051 (2017).
- 10 Eckert, A., Rudolph, T., Guo, J. Q., Mang, T. & Walther, A. Exceptionally Ductile and Tough Biomimetic Artificial Nacre with Gas Barrier Function. *Advanced Materials* **30**, doi:10.1002/adma.201802477 (2018).
- 11 Hausner, J. *et al.* Increasing time of ignition for PS-clay nanocomposites filled with Fe(bpy)(3) (2+)-modified hectorite. *Polymer Degradation and Stability* **128**, 141-148, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.015 (2016).
- 12 Yi, D. Q., Yang, R. J. & Wilkie, C. A. Full scale nanocomposites: Clay in fire retardant and polymer. *Polymer Degradation and Stability* **105**, 31-41, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.042 (2014).
- 13 Pavlidou, S. & Papaspyrides, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* **33**, 1119-1198, doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008 (2008).
- 14 Ziadeh, M. *et al.* Towards completely miscible PMMA nanocomposites reinforced by shear-stiff, nano-mica. *Journal of Colloid and Interface Science* **425**, 143-151, doi:10.1016/j.jcis.2014.03.040 (2014).

- 15 Stöter, M. *Funktionale Nanobausteine mittels kontrollierter Exfolierung von Schichtsilicaten*, Universität Bayreuth, (2016).
- 16 Kalo, H., Möller, M. W., Ziadeh, M., Dolejs, D. & Breu, J. Large scale melt synthesis in an open crucible of Na-fluorohectorite with superb charge homogeneity and particle size. *Applied Clay Science* **48**, 39-45, doi:10.1016/j.clay.2009.11.014 (2010).
- 17 Breu, J., Seidl, W., Stoll, A. J., Lange, K. G. & Probst, T. U. Charge homogeneity in synthetic fluorohectorite. *Chemistry of Materials* **13**, 4213-4220, doi:10.1021/cm011014m (2001).
- 18 Stöter, M. *et al.* Nanoplatelets of Sodium Hectorite Showing Aspect Ratios of approximate to 20 000 and Superior Purity. *Langmuir* **29**, 1280-1285, doi:10.1021/la304453h (2013).
- 19 Dazas, B. *et al.* Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? *Microporous and Mesoporous Materials* **181**, 233-247, doi:10.1016/j.micromeso.2013.07.032 (2013).
- 20 Stöter, M. *et al.* Ordered Heterostructures of Two Strictly Alternating Types of Nanoreactors. *Chemistry of Materials* **26**, 5412-5419, doi:10.1021/cm502816a (2014).
- 21 Rosenfeldt, S. *et al.* In-Depth Insights into the Key Steps of Delamination of Charged 2D Nanomaterials. *Langmuir* **32**, 10582-10588, doi:10.1021/acs.langmuir.6b02206 (2016).
- 22 Kalo, H., Milius, W. & Breu, J. Single crystal structure refinement of one- and two-layer hydrates of sodium fluorohectorite. *RSC Advances* **2**, 8452-8459, doi:10.1039/c2ra20457f (2012).
- 23 Möller, M. W. *et al.* Tailoring Shear-Stiff, Mica-like Nanoplatelets. *Acs Nano* **4**, 717-724, doi:10.1021/nn9011829 (2010).
- 24 Norrish, K. The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society* **18**, 120-134, doi:10.1039/DF9541800120 (1954).
- 25 Segad, M. *et al.* Microstructural and Swelling Properties of Ca and Na Montmorillonite: (In Situ) Observations with Cryo-TEM and SAXS. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 7596-7601, doi:10.1021/jp300531y (2012).
- 26 Schramm, L. L. & Kwak, J. C. T. Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. *Clays and Clay Minerals* **30**, 40-48, doi:10.1346/ccmn.1982.0300105 (1982).
- 27 Kalo, H., Möller, M. W., Kunz, D. A. & Breu, J. How to maximize the aspect ratio of clay nanoplatelets. *Nanoscale* **4**, 5633-5639, doi:10.1039/c2nr31322g (2012).
- 28 Daab, M. *et al.* Onset of Osmotic Swelling in Highly Charged Clay Minerals. *Langmuir* **34**, 8215-8222, doi:10.1021/acs.langmuir.8b00492 (2018).
- 29 Daab, M., Eichstaedt, N. J., Edenharter, A., Rosenfeldt, S. & Breu, J. Layer charge robust delamination of organo-clays. *RSC Advances* **8**, 28797-28803, doi:10.1039/c8ra05318a (2018).

- 30 Stöter, M., Rosenfeldt, S. & Breu, J. Tunable Exfoliation of Synthetic Clay. *Annual Review of Materials Research* **45** 129-151, doi:10.1146/annurev-matsci-070214-020830 (2015).
- 31 Lagaly, G. & Ziesmer, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* **100-102**, 105-128, doi:10.1016/S0001-8686(02)00064-7 (2003).
- 32 Lagaly, G. Clay-organic interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **311**, 315-332, doi:10.1098/rsta.1984.0031 (1984).
- 33 Lagaly, G., Ogawa, M. & Dékány, I. Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interactions. *Developments in Clay Science* **1**, 309-377, doi:10.1016/S1572-4352(05)01010-X (2006).
- 34 Bradley, W. F. Molecular Associations between Montmorillonite and Some Polyfunctional Organic Liquids. *JACS* **67**, 975-981, doi:10.1021/ja01222a028 (1945).
- 35 Bissada, K. K., Johns, W. D. & Cheng, F. S. Cation-dipole interactions in clay organic complexes. *Clay Minerals* **7**, 155-166, doi:10.1180/claymin.1967.007.2.03 (1967).
- 36 Dowdy, R. H. & Mortland, M. M. Alcohol-Water Interactions on Montmorillonite Surfaces. I. Ethanol. *Clays and Clay Minerals* **15**, 259-271, doi:10.1346/CCMN.1967.0150131 (1967).
- 37 Dowdy, R. H. & Mortland, M. M. Alcohol-Water Interactions on Montmorillonite Surfaces. II. Ethylene Glycol. *Soil Science* **105**, 36-43, doi:10.1097/00010694-196801000-00008 (1968).
- 38 Olejnik, S., Posner, A. M. & Quirk, J. P. Swelling of Montmorillonite in Polar Organic Liquids. *Clays and Clay Minerals* **22**, 361-365, doi:10.1346/CCMN.1974.0220407 (1974).
- 39 Weiss, A. Organische Derivate der glimmerartigen Schichtsilicate. *Angewandte Chemie - International Edition* **75**, 113-122, doi:10.1002/ange.19630750202 (1963).
- 40 Berkheiser, V. & Mortland, M. M. Variability in exchange ion position in smectite - dependence on interlayer solvent. *Clays and Clay Minerals* **23**, 404-410, doi:10.1346/ccmn.1975.0230514 (1975).
- 41 Yamanaka, S., Kanamaru, F. & Koizumi, M. Role of Interlayer Cations in the Formation of Acrylonitrile-Montmorillonite Complexes. *Journal of Physical Chemistry* **78**, 42-44, doi:10.1021/j100594a008 (1973).
- 42 Brindley, G. W. Intracrystalline Swelling of Montmorillonites in Water-Dimethylsulfoxide Systems. *Clays and Clay Minerals* **28**, 369-372, doi:10.1346/ccmn.1980.0280506 (1980).
- 43 Kwade, A. A stressing model for the description and optimization of grinding processes. *Chemical Engineering & Technology* **26**, 199-205, doi:10.1002/ceat.200390029 (2003).
- 44 Ziadeh, M., Chwalka, B., Kalo, H., Schütz, M. R. & Breu, J. A simple approach for producing high aspect ratio fluorohectorite nanoplatelets

- utilizing a stirred media mill (ball mill). *Clay Minerals* **47**, 341-353, doi:10.1180/claymin.2012.047.3.05 (2012).
- 45 Ziadeh, M., Fischer, B., Schmid, J., Altstädt, V. & Breu, J. On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica. *Polymer* **55**, 3770-3781, doi:10.1016/j.polymer.2014.05.063 (2014).
 - 46 Fischer, B., Ziadeh, M., Pfaff, A., Breu, J. & Altstädt, V. Impact of large aspect ratio, shear-stiff, mica-like clay on mechanical behaviour of PMMA/clay nanocomposites. *Polymer* **53**, 3230-3237, doi:10.1016/j.polymer.2012.04.055 (2012).
 - 47 Ray, S. S. *Processing of Polymer-based Nanocomposites: Processing-structure-property-performance relationships*. (Springer International Publishing, 2018).
 - 48 Tsurko, E. S. *et al.* Large Scale Self-Assembly of Smectic Nanocomposite Films by Doctor Blading versus Spray Coating: Impact of Crystal Quality on Barrier Properties. *Macromolecules* **50**, 4344-4350, doi:10.1021/acs.macromol.7b00701 (2017).
 - 49 Möller, M. W. *et al.* UV-Cured, Flexible, and Transparent Nanocomposite Coating with Remarkable Oxygen Barrier. *Advanced Materials* **24**, 2142-2147, doi:10.1002/adma.201104781 (2012).
 - 50 Kunz, D. A. *et al.* Clay-Based Nanocomposite Coating for Flexible Optoelectronics Applying Commercial Polymers. *Acs Nano* **7**, 4275-4280, doi:10.1021/nn400713e (2013).
 - 51 Doblhofer, E. *et al.* Structural Insights into Water-Based Spider Silk Protein-Nanoclay Composites with Excellent Gas and Water Vapor Barrier Properties. *Acs Applied Materials & Interfaces* **8**, 25535-25543, doi:10.1021/acsami.6b08287 (2016).
 - 52 Jlassi, K., Chehimi, M. M. & Thomas, S. *Clay-Polymer Nanocomposites*. (Elsevier Science, 2017).
 - 53 Manias, E. *et al.* Polypropylene/Montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chemistry of Materials* **13**, 3516-3523, doi:10.1021/cm0110627 (2001).
 - 54 Gupta, B., Lacrampe, M. F. & Krawczak, P. Polyamide-6/clay nanocomposites: A critical review. *Polymers & Polymer Composites* **14**, 13-38, doi:10.1177/096739110601400102 (2006).
 - 55 Nassar, N., Utracki, L. A. & Kamal, M. R. Melt intercalation in montmorillonite/polystyrene nanocomposites. *International Polymer Processing* **20**, 423-431, doi:10.3139/217.2014 (2005).
 - 56 Scatteia, L., Scarfato, P. & Acierno, D. Processing, rheology and structure of melt compounded PBT-clay nanocomposites having different chemical composition. *E-Polymers*, doi: 10.1515/epoly.2006.6.1.295 (2006).
 - 57 Zhang, C. *et al.* Effects of montmorillonite on structures and properties of injection-molded polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* **136**, doi:10.1002/app.47442 (2019).

- 58 Zenkiewicz, M., Richert, J. & Rozanski, A. Effects of blow molding ratio on mechanical properties of polylactide nanocomposite films. *Polimery* **55**, 869-876, doi: 10.14314/polimery.2010.869 (2010).
- 59 Müller, K. *et al.* Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields. *Nanomaterials* **7**, doi:10.3390/nano7040074 (2017).
- 60 Bhattacharya, M. Polymer Nanocomposites-A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers. *Materials* **9**, 262, doi:10.3390/ma9040262 (2016).
- 61 Lee, S. T. & Park, C. B. *Foam Extrusion: Principles and Practice, Second Edition.* (Taylor & Francis, 2014).
- 62 Usuki, A. *et al.* Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* **8**, 1179-1184, doi:10.1557/jmr.1993.1179 (1993).
- 63 Kojima, Y. *et al.* Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* **8**, 1185-1189, doi:10.1557/jmr.1993.1185 (1993).
- 64 Kojima, Y. *et al.* One-pot synthesis of nylon-6 clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **31**, 1755-1758, doi:10.1002/pola.1993.080310714 (1993).
- 65 Mittal, V. *Nanocomposites with Biodegradable Polymers: Synthesis, Properties, and Future Perspectives.* (OUP Oxford, 2011).
- 66 Bagheri, R. & Darvishi, R. Mechanical properties of a polyurethane/montmorillonite nanocomposite featuring organomodification synthesized via in situ polymerization. *Rubber Chemistry and Technology* **88**, 138-146, doi:10.5254/rct.14.85957 (2015).
- 67 Lan, T. & Pinnavaia, T. J. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Chemistry of Materials* **6**, 2216-2219, doi:10.1021/cm00048a006 (1994).
- 68 Ratna, D., Manoj, N. R., Varley, R., Raman, R. K. S. & Simon, G. P. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Polymer International* **52**, 1403-1407, doi:10.1002/pi.1166 (2003).
- 69 Kusmono, Wildan, M. W. & Ishak, Z. A. M. Preparation and Properties of Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*, 1-7, doi:10.1155/2013/690675 (2013).
- 70 Mittal, V. *In-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites.* (Wiley, 2011).
- 71 Kunz, D. A. *et al.* In-Plane Modulus of Singular 2:1 Clay Lamellae Applying a Simple Wrinkling Technique. *Acs Applied Materials & Interfaces* **5**, 5851-5855, doi:10.1021/am4015204 (2013).
- 72 Stöter, M. *et al.* Controlled Exfoliation of Layered Silicate Heterostructures into Bilayers and Their Conversion into Giant Janus Platelets. *Angewandte Chemie - International Edition* **55**, 7398-7402, doi:10.1002/anie.201601611 (2016).

- 73 Castellanos-Gomez, A. *et al.* Mechanical properties of freely suspended atomically thin dielectric layers of mica. *Nano Research* **5**, 550-557, doi:10.1007/s12274-012-0240-3 (2012).
- 74 Zartman, G. D., Liu, H., Akdim, B., Pachter, R. & Heinz, H. Nanoscale Tensile, Shear, and Failure Properties of Layered Silicates as a Function of Cation Density and Stress. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 1763-1772, doi:10.1021/jp907012w (2010).
- 75 Saxena, V., Krief, M. & Adam, L. *Handbook of Borehole Acoustics and Rock Physics for Reservoir Characterization*. (Elsevier Science, 2018).
- 76 Li, X., Feng, Y. & Mustoe, G. *Proceedings of the 7th International Conference on Discrete Element Methods*. (Springer Singapore, 2016).
- 77 Mavko, G., Mukerji, T. & Dvorkin, J. *The Rock Physics Handbook: Tools for Seismic Analysis of Porous Media*. (Cambridge University Press, 2009).
- 78 Eshelby, J. D. The determination of elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **241**, 376-396, doi:10.1098/rspa.1957.0133 (1957).
- 79 Eshelby, J. D. The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **252**, 561-569, doi:10.1098/rspa.1959.0173 (1959).
- 80 Eshelby, J. D., *Progress in solid mechanics: Vol. 1*. (North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1961).
- 81 Mura, T. *Micromechanics of Defects in Solids*. (Springer Netherlands, 1987).
- 82 Gross, D. & Seelig, T. *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikromechanik*. (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
- 83 Eyrer, P., Hirth, T. & Elsner, P. *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*. (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
- 84 Mori, T. & Tanaka, K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica* **21**, 571-574, doi:10.1016/0001-6160(73)90064-3 (1973).
- 85 Papathanasiou, T. D. & Guell, D. C. *Flow-Induced Alignment in Composite Materials*. (Elsevier Science, 1997).
- 86 Zhao, Y. H., Tandon, G. P. & Weng, G. J. Elastic moduli for a class of porous materials. *Acta Mechanica* **76**, 105-130, doi:10.1007/bf01175799 (1989).
- 87 Benveniste, Y. A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials* **6**, 147-157, doi:10.1016/0167-6636(87)90005-6 (1987).
- 88 Tucker, C. L. & Liang, E. Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation. *Composites Science and Technology* **59**, 655-671, doi:10.1016/s0266-3538(98)00120-1 (1999).
- 89 Chen, T. Y., Dvorak, G. J. & Benveniste, Y. Mori-Tanaka Estimates of the Overall Elastic Moduli of Certain Composite Materials. *Journal of Applied*

- Mechanics-Transactions of the Asme* **59**, 539-546, doi:10.1115/1.2893757 (1992).
- 90 Luo, D. M., Yang, H., Xiao, Y. Y. & Wang, W. A closed-form solution of effective young's modulus for composites including multi-shape inclusions using improved Mori-Tanaka model. *Advanced Materials Research* **704**, 343-348, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.704.343 (2013).
 - 91 Qu, J. & Cherkaoui, M. *Fundamentals of Micromechanics of Solids*. (Wiley, 2006).
 - 92 Li, S. & Wang, G. *Introduction to Micromechanics and Nanomechanics*. (World Scientific Pub., 2017).
 - 93 Bouche, G. A. & Akono, A. T. Micromechanics-based estimates on the macroscopic fracture toughness of micro-particulate composites. *Engineering Fracture Mechanics* **148**, 243-257, doi:10.1016/j.engfracmech.2015.09.037 (2015).
 - 94 Montazeri, A., Kamrava, S. & Yeganeh, M. H. H. Assessment of dominant factors affecting the fracture toughness of polymer/clay nanocomposites using finite element method. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **36**, 1545-1553, doi:10.1177/0731684417716785 (2017).
 - 95 Evans, A. G. The strength of brittle materials containing second phase dispersions. *Philosophical Magazine* **26**, 1327-1344, doi:10.1080/14786437208220346 (1972).
 - 96 Green, D. J., Nicholson, P. S. & Embury, J. D. Fracture of a brittle particulate composite part 1: Experimental aspects. *Journal of Materials Science* **14**, 1413-1420, doi:10.1007/bf00549316 (1979).
 - 97 Green, D. J., Nicholson, P. S. & Embury, J. D. Fracture of a brittle particulate composite part 2: Theoretical aspects. *Journal of Materials Science* **14**, 1657-1661, doi:10.1007/bf00569287 (1979).
 - 98 Lange, F. F. The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **22**, 0983-0992, doi:10.1080/14786437008221068 (1970).
 - 99 Zerda, A. S. & Lesser, A. J. Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **39**, 1137-1146, doi:10.1002/polb.1090 (2001).
 - 100 Guo, Q. *Thermosets: Structure, Properties, and Applications*. (Elsevier Science, 2017).
 - 101 Dugdale, D. S. Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **8**, 100-104, doi:10.1016/0022-5096(60)90013-2 (1960).
 - 102 Kothmann, M. H. *et al.* Analyzing the influence of particle size and stiffness state of the nanofiller on the mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites using a novel shear-stiff nano-mica. *Journal of Materials Science* **50**, 4845-4859, doi:10.1007/s10853-015-9028-7 (2015).
 - 103 Halpin, J. C. & Kardos, J. L. The Halpin-Tsai Equations: A Review. *Polymer Engineering and Science* **16**, 344-352 (1976).

- 104 Fornes, T. D. & Paul, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer* **44**, 4993-5013, doi:10.1016/s0032-3861(03)00471-3 (2003).
- 105 Wang, G. T., Liu, H. Y., Yu, Z. Z. & Mai, Y. W. Evaluation of Methods for Stiffness Predictions of Polymer/Clay Nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **28**, 1625-1649, doi:10.1177/0731684408090364 (2009).
- 106 Bailey, S. W. Nomenclature for regular interstratifications. *American Mineralogist* **67**, 394-398, doi:10.1180/claymin.1982.017.2.09 (1982).

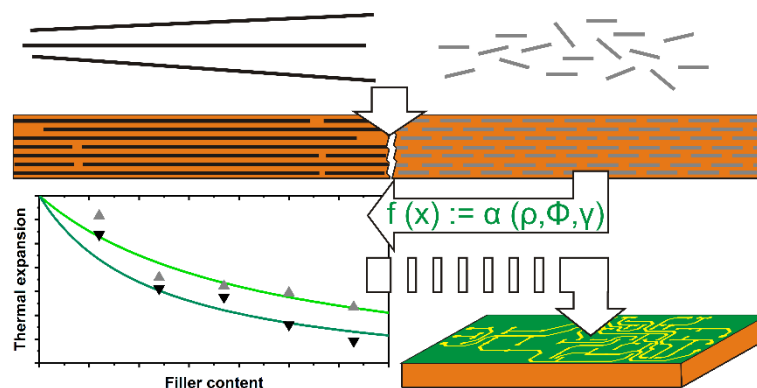
6. Ergebnisse

6.1. Thermische Ausdehnung von Hectorit-Polymer-Nanokompositen

Raphael Kunz¹, Thomas Martin¹, Christoph Callsen², Julia Hutschreuther², Volker Altstädt² and Josef Breu^{1*}

Thermal Expansion of Clay Polymer Nanocomposites as a Function of Aspect Ratio and Filler Content

Erschienen (*published*): *Polymer* **2019**, 169, 74-79. Reprinted with permission.



¹ Lehrstuhl für Chemie und Bayerisches Polymerinstitut, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Deutschland

² Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Deutschland

* E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Bei dieser Publikation handelt es sich um ein Kooperationsprojekt zwischen den Lehrstühlen von *Prof. Dr. Volker Altstädt* und *Prof. Dr. Josef Breu*. Das Konzept für die Publikation wurde basierend auf den im Sonderforschungsbereichs-Antrag (SFB 840) genannten Überlegungen von mir erarbeitet. Die praktische Arbeit wurde ausschließlich von mir durchgeführt. Bei der Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme hat mich *Dr. Thomas Martin* unterstützt. Die Messungen zur thermischen Ausdehnung der Composite wurden von *Christoph Callsen* und *Julia Hutschreuther* durchgeführt. Verfasst wurde die Publikation von *Prof. Dr. Josef Breu* und mir. Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 80 %.



Thermal expansion of clay polymer nanocomposites as a function of aspect ratio and filler content

Raphael Kunz^a, Thomas Martin^a, Christoph Callsen^b, Julia Hutschreuther^b, Volker Altstadt^b, Josef Breu^{a,*}

^a Department of Chemistry and Bavarian Polymer Institute, University of Bayreuth, 95440, Bayreuth, Germany

^b Polymer Engineering Department, University of Bayreuth, 95444, Bayreuth, Germany

HIGHLIGHTS

- Determination of the coefficient of thermal expansion (CTE) for synthetic clay.
- Experimentally verification of different CTE models for nanocomposites with disk-like fillers.
- Technically relevant conclusions for optimum combinations of aspect ratio and filler content to meet CTE requirement of PCBs.

ARTICLE INFO

Keywords:
Clay nanocomposites
Polyetherimide
CTE

ABSTRACT

Different amounts of a low ($L/h = 100$) and a high aspect ratio ($L/h = 22,000$) synthetic clay (hectorite) have been compounded into a polyetherimide matrix by solution casting. By applying these fillers with largely different aspect ratios we were able to validate the different and partially contradicting models found in the literature to predict coefficients of thermal expansion (CTE) of nanocomposites. A comparison with experimentally observed CTEs identified Lu's model to give the best agreement. In this model, the CTE is highly non-linear in respect to both the aspect ratio and the filler content allowing to identify technically benign combinations that assure a given target-CTE. For instance, for printed circuit boards made of thermoplastic PEI, an aspect ratio of around 1000 and a filler content of about 13 vol% are predicted to perfectly match the CTE of the nanocomposite to the CTE of copper while maintaining processability.

1. Introduction

Platy, anisotropic clay fillers have been extensively applied to improve mechanical properties like bulk module [1] or fracture toughness [2], flammability [3,4] and barrier [5,6] of polymer matrices. Only very few investigations of thermomechanical properties as the coefficient of thermal expansion (CTE) have been reported. Clay fillers have also been applied to lower the CTE of nylon-6 [7], polyolefines [8], polystyrene [9] and polyimides [10].

Adjusting the latter is, however, of prime importance in devices where a mechanically stable interface between materials of significantly differing CTEs are required like in circuit boards where the CTEs of substrate and metallic circuit paths need to match to minimize thermal stress and prevent cracking failure during processing. Fiber-reinforced epoxy resins are state of the art for conventional printed circuit boards due to their low cost and tailored thermal, mechanical

and electrical properties. However, the steadily increasing waste of electrical and electronic equipment demands a sustainable recycling and reuse of the components. In this respect, two serious issues arise for fiber-reinforced epoxy resins: Toxic, bromine-containing flame retardant additives and the limited recyclability of the thermoset material [11]. Recycling requires several steps including mechanical pre-treatment followed by physical and chemical recycling [12]. Even then a full recovery of ceramic and metallic fractions cannot be achieved and the polymer matrix is only pyrolysed to oil and gas [13]. Aside of the recycling issue, modern digital applications at a progressive rate require lower dielectric constants which aren't met anymore by classic epoxy-based circuit boards [10,14]. Clearly, there is a need for new printed circuit board materials that fulfil the modern requirements in a sustainable manner which is in favour of thermoplastic substrates. Since the lead-free soldering process during printed circuit board coating requires temperatures above 200 °C high temperature thermoplastics

* Corresponding author.

E-mail address: josef.breu@uni-bayreuth.de (J. Breu).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.036>

Received 23 November 2018; Received in revised form 8 February 2019; Accepted 18 February 2019

Available online 21 February 2019

0032-3861/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

like polyetherimide (PEI) are needed.

The thermal expansion of clay/polymer nanocomposites was shown to be highly sensitive for the molecular weight of the polymer [15] as well as for the flow direction of injection molded specimens [8]. Moreover, the CTE was found to be significantly influenced by the particle size (plate diameter, aspect ratio) and degree of exfoliation of the filler material [7,16]. Furthermore it was proposed, that an efficient stress transfer and the retardation of chain segmental movement is advantageous for the decrease of thermal expansion [17].

A variety of models have been proposed to predict the CTE of such nanocomposites. Clearly, the rule of mixture does not apply and the correlation of the nanocomposite-CTE is highly non-linear in respect to aspect ratio and filler content and the CTE-ratio of filler and matrix. Early models by Turner [18] and Kerner [19] focused on the filler content only by taking into account bulk moduli of matrix and filler. The Turner model is known to overestimate the CTE while the Kerner model underestimates the CTE of the composites.

The model of Hashin and Shtrikman for the calculation of upper and lower bounds for elastic moduli of composites served as basis for several other more refined models: Levin [20] in 1967, followed by Schapery [21] in 1968 and Rosen [22] in 1970. Schapery was the first to give an explicit mathematical expression for the calculation of the CTE of nanocomposites.

All above models assume isotropic, spherical filler geometries and ignore aspect ratio as an important parameter. Chow used equations based on Eshelby's considerations on the elastic field in and around ellipsoidal inclusions in infinite matrices and combined them with the mean-field approach of Mori and Tanaka [23]. Lee et al. reworked the considerations and expanded the model to non-axisymmetric ellipsoidal inclusions [24,25]. Based on Chow's and Lee's expressions Lu suggested a new model in 2013 [26].

A completely different approach was taken by Guseva et al. who did not take into account the different bulk moduli of filler and matrix but derives the CTE solely as a function of volume fraction, aspect ratio of the filler and the ratio of the CTEs of the components [27].

In most of the above models, CTEs of matrix and fillers are needed. McKinstry was the first to report CTEs for different clays based on X-ray data and to point to a remarkable anisotropy [28]. He claims the in-plane CTE to be about two to five times lower than the transversal CTE. Given the problems arising from turbostratic disorder and statistical interstratification, which are intrinsic to natural clay minerals, the reported anisotropy in CTE may, however, not be reliable.

In summary, the proposed models did not converge over the years and correlation of the CTE of nanocomposites with aspect ratio and filler content in clay polymer nanocomposites remains nebulous. Consequently, the experimentalists lack guiding lines for optimizing CTEs of nanocomposites as required for the next generation of printed circuit boards.

The aim of this work is therefore to experimentally validate the different and partially contradicting models. By applying a synthetic fluorohectorite clay, fillers with two largely different aspect ratios are available. With these fillers varying the volume of hectorite-polyetherimide-nanocomposites (Hec-PEI-NC) allows to identify the best model to predict CTEs.

2. Experimental part

2.1. Materials and methods

Ultem® 1000 was purchased from Sabic. Na-fluorohectorite ($[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}} [\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}} [\text{Si}_4]^{\text{tet}} \text{O}_{10}\text{F}_2$, Hec) was synthesized as described by Stöter et al. [29]. This Hec spontaneously delaminates into single silicate layers of 1 nm with a median diameter of more than 22 µm yielding platelets with an average aspect ratio of 22,000. Upon ultrasonic treatment an undulation of the platelets leads to an effective brakeage of the nanoplatelets. This way ultrasonic treatment with an

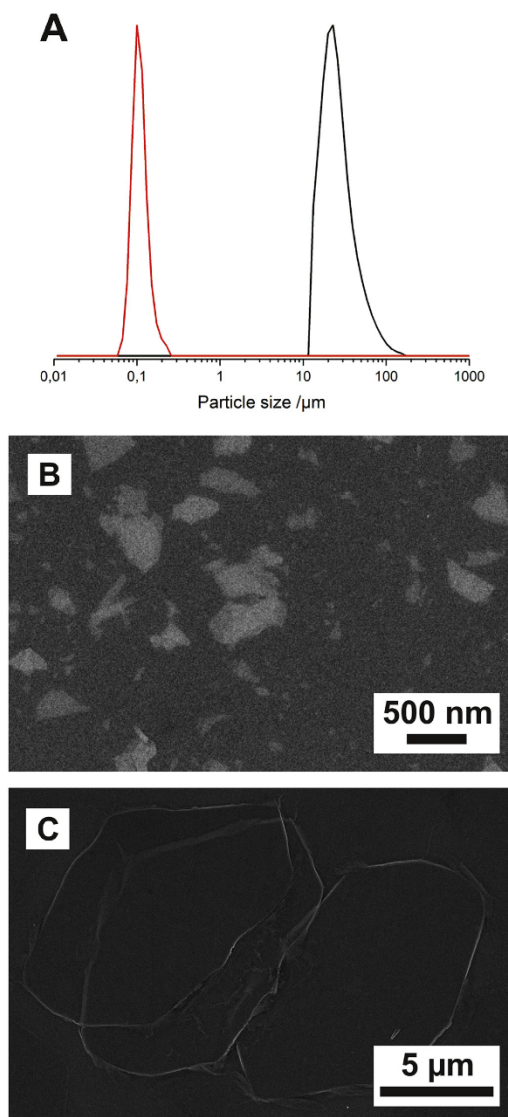


Fig. 1. A: Static light scattering measurements of pristine ($\text{Hec}_{\text{large}}$, black) and sonicated ($\text{Hec}_{\text{small}}$, red) Hec with a median lateral dimension of 22 µm and 100 nm, respectively; B: SEM image of sonicated $\text{Hec}_{\text{small}}$; C: SEM image of an exfoliating pristine $\text{Hec}_{\text{large}}$.

ultrasonic finger (400 W, 60 min) yields hectorite platelets with a much reduced median diameter of about 98 nm (103 nm volume weighted average) and thus a small average aspect ratio of around 100 (Fig. 1). The particle size was determined by static light scattering using a Retsch Horiba LA-950 SLS instrument. The solid content of the aqueous dispersions was adjusted to yield a transmission of 90% of the laser intensity. The calculation of the particle size distribution was performed according to the theory of Fraunhofer diffraction.

The particle size was also examined by scanning electron microscope (SEM) using a Zeiss EM 922 EFTEM (Carl Zeiss GmbH) with an acceleration voltage of 200 kV.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were obtained in reflection mode using nickel filtered Cu K α radiation $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ on a Bragg Brentano geometry diffractometer (PANalytical Xpert-Pro, Almelo, Netherlands) equipped with a X'Celerator Scientific RTMS detector. A divergence slit of $1/4^\circ$ as well as a detector slit of $1/8^\circ$ were used. Temperature dependency was adjusted in a reactor chamber XRK-900 (Anton Paar, Austria) varying from 30°C to 700°C .

The CTE measurements of the different materials were performed referring to ISO 113159-2 below the glass transition temperature (T_g). Specimens were prepared from the central region of self-supporting films by cutting out 0.4 mm broad stripes of about 4 cm length.

Thin cross sections of the nanocomposite coatings were prepared with an Ion Slicer EM-09100IS (JEOL GmbH, Germany) and transmission electron micrographs (TEM) were obtained on a JEM-2200 FS (JEOL GmbH, Germany).

2.2. Modification of clay and film preparation

1 g Hec was dispersed in 1.8 L millipore water. The synthesized etherimide (S1, supporting information) was protonated with hydrogen chloride in ethanol (Alfa, 2.5 M). 0.658 g of the etherimide hydrochloride (1.4 mmol, 110% CEC) were then dissolved in 200 mL ethanol. This solution was added dropwise and under stirring to the hectorite suspension. For modification, the suspension was kept in an overhead shaker for 24 h. The modified hectorite was washed three times in ethanol and then transferred into 500 mL of chloroform. The modified hectorite contained 55 wt % etherimide modifier. For the conversion to vol % a density of 2.7 g mol^{-1} and 1.27 g mol^{-1} was assumed for the hectorite and the modifier/PEI matrix, respectively.

In order to obtain the various hectorite contents 1.2, 2.4, 3.7, 5.0 and 6.3 vol % (2.5, 5.0, 7.5, 10.0 and 12.5 wt %, respectively) in the nanocomposite films, 38.85 g, 18.45 g, 11.78 g, 8.45 g and 6.45 g of PEI were dissolved in 200 mL chloroform. The PEI solutions were mixed with 500 mL of the modified hectorite suspension. The mixtures were concentrated to about 10 wt % total (hectorite and PEI) solid content in a rotary evaporator. The concentrated honey-viscous suspensions were then doctor bladed on tetrafluoropolyethylen substrates. To obtain self-supporting films, typically a $50 \mu\text{m}$ thick suspension film had to be applied 10 times. After each coating step, the layers were dried for 24 h at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. CTE of Na-fluorhectorite

The synthetic hectorite is crystallographically better ordered than ordinary swelling clays. Contrary to the featureless diffractograms of natural clays like montmorillonite that contain only hk -bands and basal reflections, indexing diffractograms of Hec is straight forward and allows for a standard refinement of cell parameters (Fig. 2 A).

Moreover, while the thermal stability of natural clays is limited to less than 300°C by the structural hydroxyl groups, the synthetic fluorhectorite is stable up to 750°C and the CTE can be determined over a broader temperature range. For this, PXRD patterns of Hec have been recorded at different temperatures between 30°C and 700°C (Fig. 2 B). The unit cell parameters were determined by a Pawley fit. Changes of a , b and c axes with temperature (S2, supporting information) are used to calculate the CTE in all three directions (Table 1).

Contrary to what has been proposed by McKinstry we observe little anisotropy in the CTE. While McKinstry found a two to five time higher perpendicular CTE compared to the in-plane CTE, the results in this work show an almost isotropic CTE for all three coordinate axes. The mean CTE is $\alpha_{abc} = 12.054 \pm 0.002 \text{ ppmK}^{-1}$.

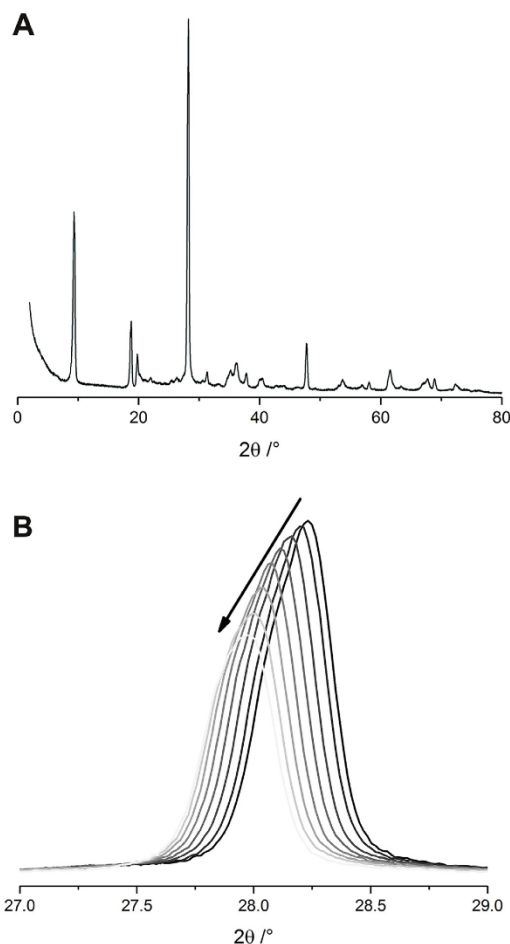


Fig. 2. A: Powder X-ray diffraction pattern of anhydrous Hec, measured from 20° to 80° 2θ at room temperature; B: Peak shift of the intense 003 basal reflection with increasing temperature (30°C – 700°C).

Table 1
Material constants of Hec and PEI.

	Hec	PEI
$\alpha_s/\text{ppmK}^{-1}$	11.039 ± 0.002	50
$\alpha_n/\text{ppmK}^{-1}$	12.827 ± 0.003	50
$\alpha_v/\text{ppmK}^{-1}$	12.2956 ± 0.0005	50
Poisson's ratio ν	0.2 [30]	0.36 ^a
E-modulus Y/Pa	1.68E11	3.00E9
Bulk modulus k/Pa	9.33E10	3.57E9
1. Lamé λ/Nm^{-2}	4.67E10	2.84E9
2. Lamé μ/Nm^{-2}	7.00E10	1.10E9

^a Taken from the data sheet provided by Sabc.

3.2. Dispersion quality

In order to adjust the interfacial tension between filler and matrix, a modifier was chosen with a structural motif similar to the repetition

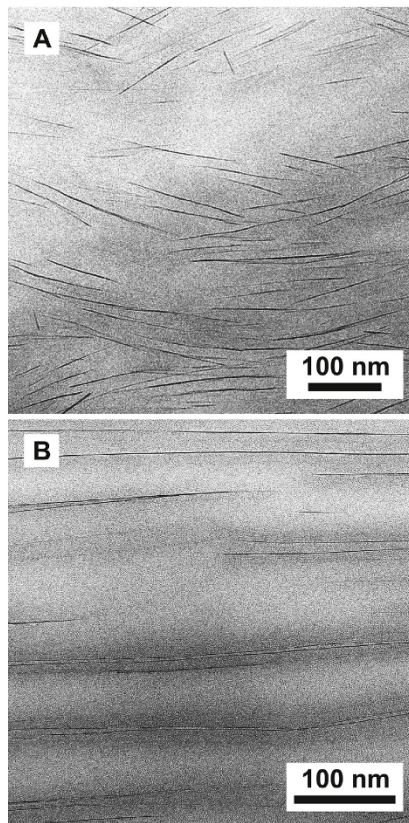


Fig. 3. TEM images of the 6.3 vol% (12.5 wt%) $\text{Hec}_{\text{small}}$ (A) and $\text{Hec}_{\text{large}}$ (B) in the PEI nanocomposite film. At the same filler content, due to their much smaller lateral extension, the number of nanoplatelets per area of sonicated $\text{Hec}_{\text{small}}$ (A) as compared to pristine $\text{Hec}_{\text{large}}$ (B) is approximately two orders of magnitude higher. Consequently, the average interparticle distance is reduced significantly [31].

unit of PEI. Consequently, transmission electron microscopic pictures show negligible restacking of the low aspect clay platelets ($\text{Hec}_{\text{small}}$) in the nanocomposite (Fig. 3 A). Some restacking to double layers can be observed in case of the high aspect clay platelets ($\text{Hec}_{\text{large}}$, Fig. 3 B). The interlayer distance of around 3 nm in the double stacks corresponds to the basal spacing of modified hectorite (3.4 nm). Restacking into double stacks will half the aspect ratio. Since the aspect ratio of the two filler materials applied differs, however, by a factor of 220 for the relative average aspect ratios the influence of some restacking may be neglecting. Clearly, the profoundly different aspect ratios of these two filler materials will allow validation of the dependency of CTE on aspect ratio.

3.3. CTE of the Hec-PEI-NC

The self-supporting nanocomposite films ($4\text{ mm} \times 4\text{ cm}$, $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ thick) have been characterized by thermomechanical analysis. With maximum filler content of 6.3 vol% filler content of high aspect ratio $\text{Hec}_{\text{large}}$ a decrease of the CTE of PEI from 50 ppmK^{-1} to 19.6 ppmK^{-1} could be achieved while for $\text{Hec}_{\text{small}}$ a decrease to 26.7 ppmK^{-1} was

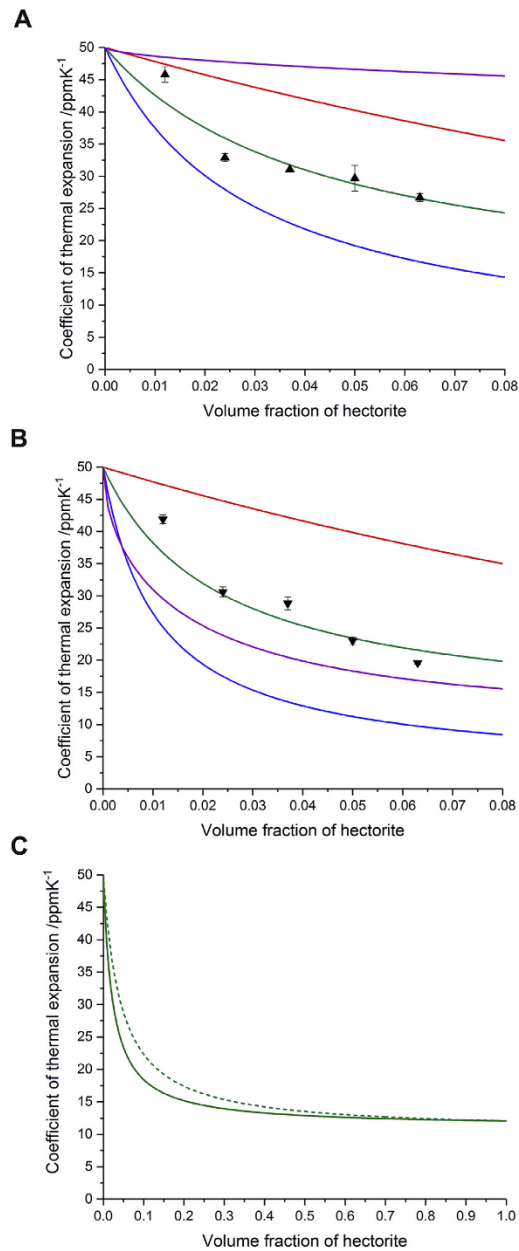


Fig. 4. Experimentally observed CTE values (triangles) and predicted CTEs for $\text{Hec}_{\text{large}}$ (A) and $\text{Hec}_{\text{small}}$ (B) applying the models suggested by Chow [32] (red), Lee [24] (blue), Lu [26] (green) and Guseva [27] (purple). C: Lu's model plotted over the entire range of volume fractions for low (100, dashed line) and high (22000, solid line) aspect ratio Hec.

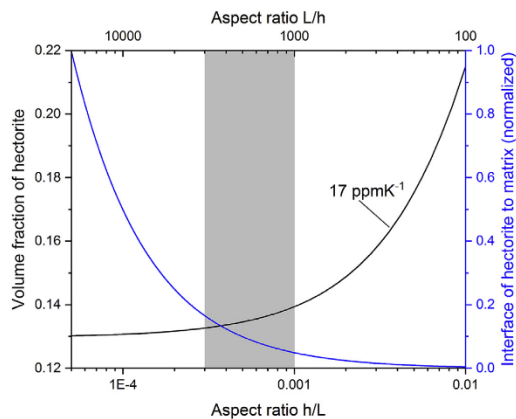


Fig. 5. Black line: Lu's model reverted for a given CTE value of 17 ppmK⁻¹ showing the needed volume fraction of hectorite as a function of the aspect ratio. Blue line: Calculated and normalized curve of interface created by the hectorite as a function of the aspect ratio. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

observed. Applying experimentally determined material constants (Table 1), for the two different aspect ratios, the experimentally observed CTE values as function of filler content were compared to values expected (Table 1) according to the various literature models (Fig. 4).

For both aspect ratios, the equation suggested by Lu proves to fit the experimental data best (Eq. (1)).

$$\alpha_{||} = \alpha_m + \Phi_f \frac{\tilde{G}_3}{2\tilde{K}_1\tilde{G}_3 + \tilde{G}_1\tilde{K}_3} \frac{K_f}{K_m} (\gamma_f - \gamma_m) \quad (1)$$

The equation predicts the longitudinal CTE $\alpha_{||}$ as a function of the CTE α_m of the matrix, the volume content of the filler Φ_f , the bulk moduli K_f and K_m as well as the bulk CTEs γ_f and γ_m of filler and matrix, respectively. Detailed expressions of the coefficients \tilde{G}_i and \tilde{K}_i can be found in literature [26].

In Lu's model, at small volume fractions, the CTE is highly non-linear in respect to filler content (Fig. 4 C). At volume fractions of > 20 vol % the CTE of the nanocomposite asymptotically converges to the CTE-value of the pure filler. The largest difference for small and large aspect ratio fillers is predicted at around 3 vol %. The influence of the aspect ratio quickly diminishes with increasing volume fraction of the filler. Please note that clay/nanocomposite literature typically defines aspect ratio as the ratio diameter/thickness (L/h) and this is the notation used in this work. All CTE-models define aspect ratio as the inverse (h/L).

The highly non-linear dependency of CTE on both, aspect ratio and filler content as predicted with Lu's model is illustrated in Fig. 5. To achieve the target-CTE of the nanocomposite of 17 ppmK⁻¹ (CTE of copper) either aspect ratio or the volume fraction of the filler can be adjusted (Fig. 5, black line). At around L/h ≈ 4,000 (left border of the grey range) the curves runs into a plateau. Moreover, for a nanocomposite, aspect ratio does not come for free but has to be "paid" with increasing interface area between filler and matrix which make compounding increasingly more difficult: For a given lateral diameter and at a given filler content, the aspect ratio can be increased by exfoliation into thinner stacks. Concomitantly to exfoliation, however, the external surface area of the filler and hence the specific interface area increases (Fig. 5, blue line). Increasing the specific interface, however, goes hand in hand with increasing viscosity of the melt. From a processing point of view, it is therefore advantageous to achieve a CTE of 17 ppmK⁻¹ rather

with an aspect ratio of 1,000 and a filler content of 14.0 vol % (right border of the grey range in Fig. 5) rather than with an aspect ratio of 4,000 and a filler content of 13.3 vol % corresponding to normalized interface areas of 0.19 and 0.13, respectively.

4. Conclusion

The highly non-linear dependency of clay/nanocomposite-CTEs on aspect ratio and filler content allows to choose combinations that assure easiest processability while assuring the required CTE specification. In future work, this insight will be applied to extrude printed circuit boards with a CTE similar to copper that are made from melt compounded hectorite nanocomposites.

Acknowledgement

This work was funded by the Collaborative Research Center (SFB) 840. We appreciate the support of the KeyLab for Optical and Electron Microscopy of the Bavarian Polymer Institute (BPI). The authors thank Florian Puchter for producing the synthetic clay and Marco Schwarzman for the electron microscopy measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.036>.

References

- [1] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119–1198.
- [2] M. Ziaeeh, S. Weiss, B. Fischer, S. Forster, V. Altmädt, A.H.E. Müller, J. Breu, Towards completely miscible PMMA nanocomposites reinforced by shear-stiff, nano-mica, *J. Colloid Interface Sci.* 425 (2014) 143–151.
- [3] J. Hausner, B. Fischer, M. Stöter, A. Edenharter, J. Schmid, R. Kunz, S. Rosenfeldt, V. Altmädt, J. Breu, Increasing time of ignition for PS-clay nanocomposites filled with Fe(bpy)₃(3) (2+)-modified hectorite, *Polym. Degrad. Stab.* 128 (2016) 141–148.
- [4] D.Q. Yi, R.J. Yang, C.A. Wilkie, Full scale nanocomposites: clay in fire retardant and polymer, *Polym. Degrad. Stab.* 105 (2014) 31–41.
- [5] R.S. Tsurko, P. Feicht, C. Habel, T. Schilling, M. Daab, S. Rosenfeldt, J. Breu, Can high oxygen and water vapor barrier nanocomposite coatings be obtained with a waterborne formulation? *J. Membr. Sci.* 540 (2017) 212–218.
- [6] A. Eckert, T. Rudolph, J.Q. Guo, T. Mang, A. Wallther, Exceptionally ductile and tough biomimetic artificial nacre with gas barrier function, *Adv. Mater.* 30 (2018).
- [7] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: nanocomposites, *Polymer* 49 (2008) 3187–3204.
- [8] H. Lee, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul, TPO based nanocomposites. Part 2. Thermal expansion behavior, *Polymer* 47 (2006) 3528–3539.
- [9] H.-K. Fu, S.-W. Kuo, D.-R. Yeh, F.-C. Chang, Properties enhancement of PS nanocomposites through the POSS surfactants, *J. Nanomater.* 2008 (2008) Article ID 739613.
- [10] T. Apeldorn, C. Keilholz, F. Wolff-Fabris, V. Altmädt, Dielectric properties of highly filled thermoplastics for printed circuit boards, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 3758–3770.
- [11] M.P. Luda, Recycling of printed circuit boards, *Integr. Waste Manag.* 2 (2010) 285–299.
- [12] J. Sohaili, S.K. Muniyandi, S.S. Mohamed, A review on printed circuit boards waste recycling technologies and reuse of recovered nonmetallic materials, *IJSER* 3 (2012) 138–144.
- [13] W.J. Hall, P.T. Williams, Processing waste printed circuit boards for material recovery, *Circuit World* 33 (2007) 43–50.
- [14] R.R. Tummala, Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 895–908.
- [15] P.J. Yoon, T.D. Fomes, D.R. Paul, Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites, *Polymer* 43 (2002) 6727–6741.
- [16] D.H. Kim, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul, Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: effect of PP-g-MA to organoclay ratio, *Polymer* 48 (2007) 5308–5323.
- [17] C.E. Corcione, M. Frigione, Characterization of nanocomposites by thermal analysis, *Materials* 5 (2012) 2960–2980.
- [18] P.S. Turner, Thermal-expansion stresses in reinforced plastics, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 37 (1946) 239–250.
- [19] E.H. Kerner, The elastic and thermo-elastic properties of composite media, *Proc. Phys. Soc. London, Sec. B* 69 (1956) 808–813.
- [20] V.M. Levin, On the coefficients of thermal expansion of heterogeneous materials, *Mekhanika Tverd. Tela Kiev* 1 (1967) 88–94.

6. Ergebnisse

R. Kunz, et al.

Polymer 169 (2019) 74–79

- [21] R.A. Schapery, Thermal expansion coefficients of composite materials based on energy principles, *J. Compos. Mater.* 2 (1968) 380–404.
- [22] B.W. Rosen, Z. Hashin, Effective thermal expansion coefficients and specific heats of composite materials, *Int. J. Eng. Sci.* 8 (1970) 157–173.
- [23] T.S. Chow, Effect of particle shape at finite concentration on thermal-expansion of filled polymers, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 16 (1978) 967–970.
- [24] K.Y. Lee, K.H. Kim, S.K. Jeoung, S.I. Ju, J.H. Shim, N.H. Kim, S.G. Lee, S.M. Lee, J.K. Lee, D.R. Paul, Thermal expansion behavior of composites based on axisymmetric ellipsoidal particles, *Polymer* 48 (2007) 4174–4183.
- [25] K.Y. Lee, S.R. Hong, S.K. Jeoung, N.H. Kim, S.G. Lee, D.R. Paul, Thermal expansion behavior of composites based on non-axisymmetric ellipsoidal particles, *Polymer* 49 (2008) 2146–2152.
- [26] P. Lu, Further studies on Mori-Tanaka models for thermal expansion coefficients of composites, *Polymer* 54 (2013) 1691–1699.
- [27] O. Guseva, H.R. Lusti, A.A. Gusev, Matching thermal expansion of mica-polymer nanocomposites and metals, *Model. Simulat. Mater. Sci. Eng.* 12 (2004) S101–S105.
- [28] H.A. McKinstry, Thermal expansion of clay minerals, *Am. Mineral.* 50 (1965) 212–222.
- [29] M. Stöter, D.A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, Nanoplatelets of sodium hectorite showing aspect ratios of approximate to 20 000 and superior purity, *Langmuir* 29 (2013) 1280–1285.
- [30] T.D. Fornes, D.R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer* 44 (2003) 4993–5013.
- [31] M. Ziaeeh, B. Fischer, J. Schmid, V. Altstädt, J. Breu, On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica, *Polymer* 55 (2014) 3770–3781.
- [32] T.S. Chow, The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 1873–1888.

Supporting Information

Thermal Expansion of Clay Polymer Nanocomposites as a Function of Aspect Ratio and Filler Content

Raphael Kunz¹, Thomas Martin¹, Christoph Callsen², Julia Hutschreuther², Volker Altstädt²
and Josef Breu^{1*}

¹ Department of Chemistry and Bavarian Polymer Institute, University of Bayreuth, 95440
Bayreuth, Germany

² Polymer Engineering Department, University of Bayreuth, 95444 Bayreuth, Germany

* E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

S1: Synthesis of the etherimide modifier

Prior to solution compounding, Hec was modified with a molecular etherimide. 3.583 g 4-aminopyridine (TCI, 37.3 mmol, **1**) and 7.039 g 4-chlorophthalic anhydride (TCI, 37.4 mmol, **2**) were mixed with 400 mL of o-dichlorobenzene (Sigma) in a round bottom flask and refluxed for 5 hours. The solvent was removed by distillation and the imide (**3**) obtained was washed a few times with diethyl ether (Sigma). Next, 5.0 g 4-cumylphenol (Sigma, 23.3 mmol) and 1.326 g sodium methoxide (Sigma, 23.3 mmol) were mixed in 350 mL of dry dimethyl formamide (Sigma) and the solution was heated to 80°C for one hour to get the sodium cumylphenolate (**4**). Then 6.031 g of the imide (23.3 mmol, **3**) were added and the reaction mixture was held at 80°C for another 2 hours before recovering the solid etherimide by distillation. The etherimide (**5**) was dissolved in chloroform (Sigma) and crystallized by adding n-hexane (Sigma) for purification. (Yield: 65 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.72 (dd, 2H); 7.89 (dd, 1H); 7.63 (dd, 2H); 7.42 (dd, 1H); 7.35 (dd, 1H); 7.24 (m, 7H); 6.98 (dt, 2H); 1.71 (s, 6H).

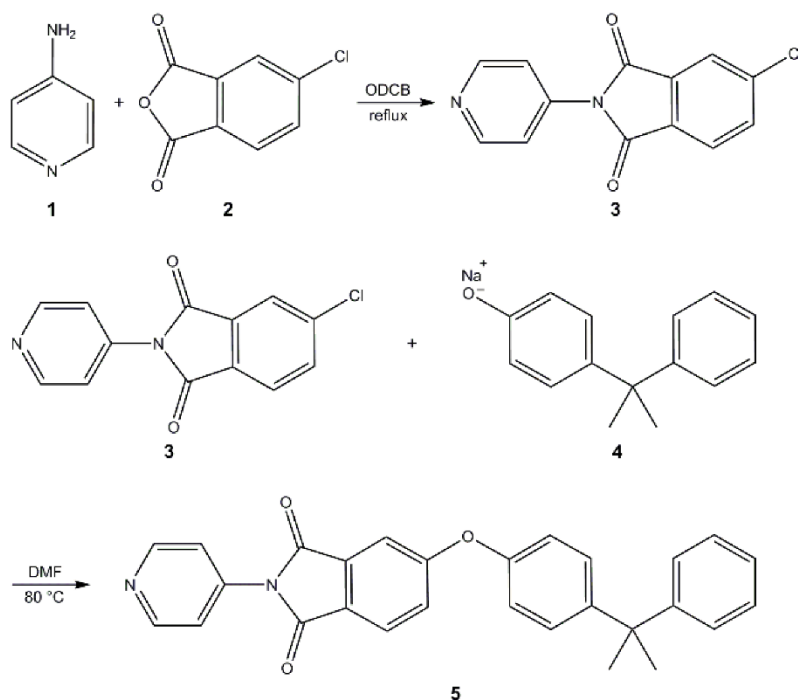
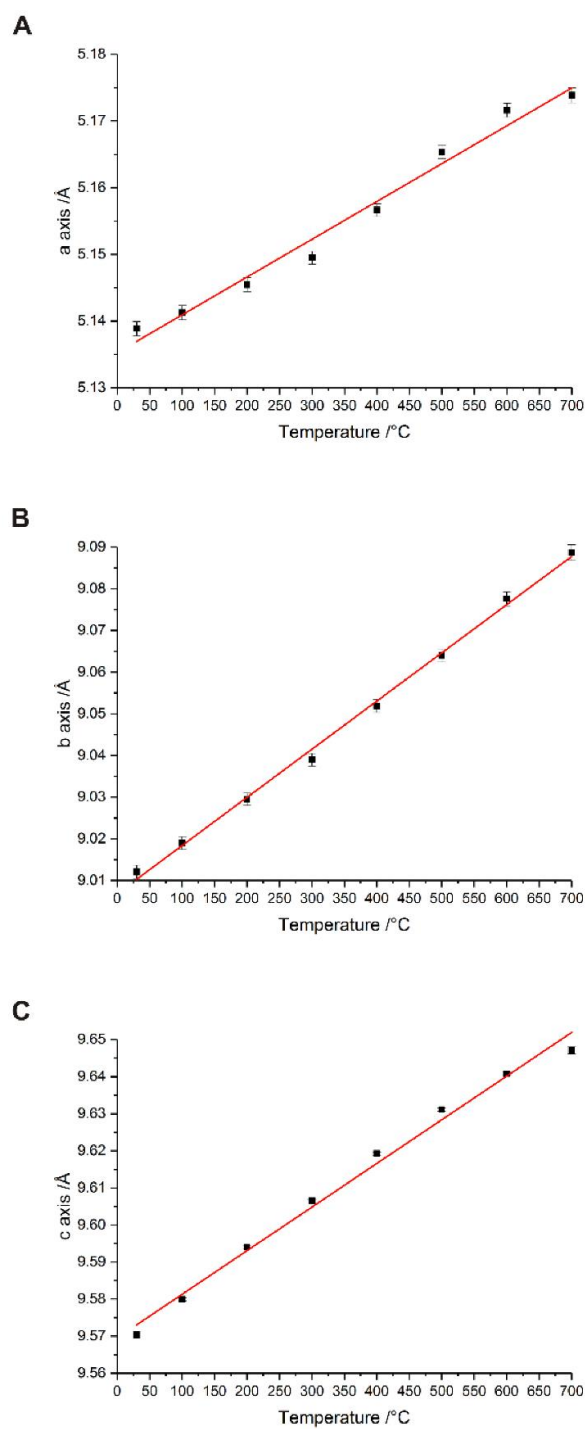


Fig. S1: Synthesis of the modifier.

S2: CTE of Na-fluorohectorite**Fig. S2:** Thermal expansion of a, b, and c-axes of Hec.

S3: Rational for restricting us to two distinct aspect ratios

As all suggested models to predict CTE are highly non-linear in respect to both the filler content and the aspect ratio an unequivocal discrimination of the correct model requires a systematic and independent variation of both parameters. Obviously, the filler content can easily be varied in incremental steps. A reliable variation of the aspect ratio is much trickier since it requires a narrow distribution of the aspect ratio. Aspect ratio can be varied either by tuning the thickness or the diameter of the platelets. While for natural montmorillonites the platelets come with a broad variation of thicknesses, the synthetic hectorite can fortunately be utterly delaminated fixing the thickness. The aspect ratio then can only be varied by changes the platelet diameter. This can easily be achieved by applying ultrasound to the pristine hectorite which resonates a material specific undulation and quickly leads to a quite well defined and significantly smaller diameter. Consequently, the aspect ratio of the pristine

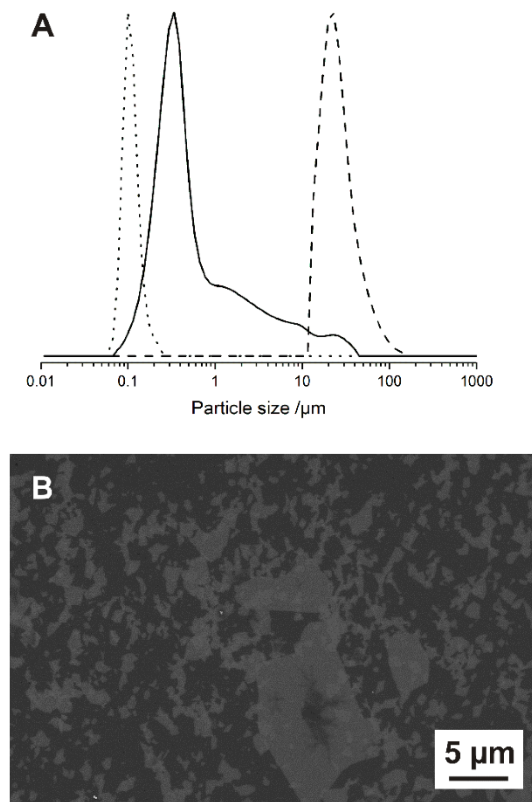


Fig. S3: A: Particle size distribution of a shortly (5 min) ultrasound treated hectorite (solid line) in comparison with the narrow distributions observed for pristine (dashed line) and long-term (60 min; dotted line) ultrasound treated samples. B: scanning electron microscopic image of the shortly ultrasound treated sample displaying a very broad spread of lateral extensions.

hectorite and of the ultrasound treated hectorite show a narrow platelet diameter and hence both materials are delaminated also a narrow spread of the aspect ratio. The backside of this medal is, however, that aspect ratio cannot be systematically varied in an incremental mode by various ultrasound treatment times (Figure S3). While starting (dashed line in Figure S3) and end distributions (dotted line in Figure S3) are narrow all intermediate stages (solid line in Figure S3) show a very broad diameter and hence aspect ratio distribution. Such broad distributions are, however, quite useless or even rather detrimental for a safe discrimination of the various CTE models suggested in the literature.

S4: Lu's model for the thermal expansion of composites with disc-like fillers in-plane direction

$$\theta_{||} = \theta_m + \frac{k_f}{k_m} \frac{(\gamma_f - \gamma_m)G_1}{2K_1G_3 + G_1K_3} \phi$$

$$K_i = 1 + \left(\frac{k_f}{k_m} - 1 \right) [(1 - \phi)\alpha_i + \phi]$$

$$G_i = 1 + \left(\frac{\mu_f}{\mu_m} - 1 \right) [(1 - \phi)\beta_i + \phi]$$

$$\alpha_1 = \frac{4\pi Q}{3} - 2(2\pi - I)R$$

$$\alpha_3 = \frac{4\pi Q}{3} - 4(I - \pi)R$$

$$\beta_1 = \left(\frac{4\pi}{3} - \frac{4\pi - 3I}{1 - \rho^2} \right) Q - 4(I - 2\pi)R$$

$$\beta_3 = \left(\frac{4\pi}{3} - \frac{(4\pi - 3I)\rho^2}{1 - \rho^2} \right) Q - (4\pi - I)R$$

$$Q = \frac{3}{8\pi} \frac{1}{1 - \nu_m}$$

$$R = \frac{3}{8\pi} \frac{1 - 2\nu_m}{1 - \nu_m}$$

$$I = \frac{\rho}{(\rho^2 - 1)^{\frac{3}{2}}} \left[\cos^{-1} \rho - \rho(1 - \rho^2)^{\frac{1}{2}} \right]$$

i: || (transversal direction), m (matrix), f (filler), 1, 3

θ_i : linear coefficient of thermal expansion

γ_i : volumetric coefficient of thermal expansion

ϕ : volume fraction of filler

k_i : bulk modulus: $Y/[3*(1-2\nu)]$

Y : Young's modulus

ν_i : Poisson's ratio

λ_i : Lamé's first parameter: $(Y/\nu)/[(1+\nu)*(1-2\nu)]$

μ_i : Lamé's second parameter: $Y/[2*(1+\nu)]$

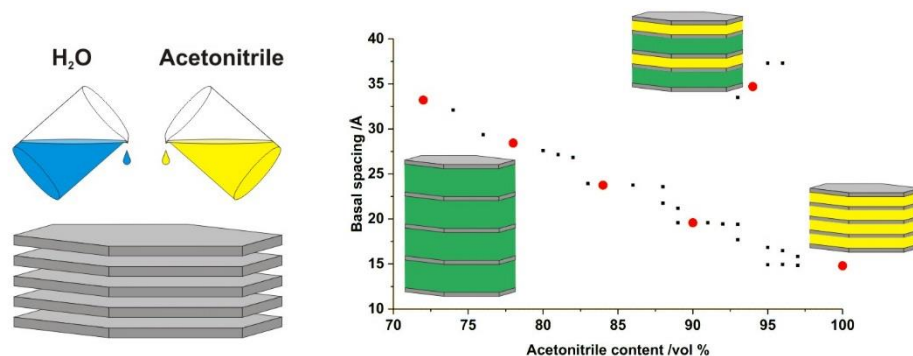
ρ : aspect ratio of filler: height/lateral expansion

6.2. Quellung von Na-Hectorit in wässrigen Acetonitrilgemischen

Raphael Kunz,¹ Sonja Amschler,¹ Andreas Edenharter,¹ Lina Mayr,¹ Sebastian Herlitz,¹ Sabine Rosenfeldt,¹ and Josef Breu^{1,*}

Giant Multistep Crystalline vs. Osmotic Swelling of Synthetic Hectorite in Aqueous Acetonitrile

Erschienen (*published*): *Clays and Clay Minerals* **2019**, 67, 481–487. Reprinted with permission.



¹ Lehrstuhl für Chemie und Bayerisches Polymerinstitut, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Deutschland

* E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept für dieses Manuskript wurde von mir erarbeitet. Erste Vorarbeiten auf diesem Thema stammen von *Andreas Edenharter*. Die Probenpräparation und die Messungen wurden neben mir hauptsächlich von *Sonja Amschler* und ergänzend von *Lina Mayr* und *Sebastian Herlitz* durchgeführt. Das Know-How und die Messungen der Kleinwinkelstreuung stammen von *Dr. Sabine Rosenfeldt*. Verfasst wurde die Publikation von *Prof. Dr. Josef Breu* und mir. Mein Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 70 %.

GIANT MULTISTEP CRYSTALLINE VS. OSMOTIC SWELLING OF SYNTHETIC HECTORITE IN AQUEOUS ACETONITRILE



RAPHAEL KUNZ, SONJA AMSCHLER, ANDREAS EDENHARTER, LINA MAYR, SEBASTIAN HERLITZ,
SABINE ROSENFELDT, AND JOSEF BREU*

¹Department of Chemistry and Bavarian Polymer Institute, University of Bayreuth, 95447 Bayreuth, Germany

Abstract—Intercalation of large organocations into 2:1 clay minerals may be hampered by two problems: on one hand, the solubility of organocations in water is limited and the resulting high selectivity for adsorption in the polar solvent may lead to non-equilibrium structures. On the other hand, the large expansion of the interlayer space will slow down kinetics of ion exchange considerably. The best workaround for these obstacles is to suspend the clay minerals in mixtures of water with more hydrophobic organic solvents that nevertheless trigger a considerable expansion of the interlayer space by swelling. This in turn fosters ion exchange. The current study, therefore, revisited pioneering work by Bradley (1945) and investigated the swelling behavior of synthetic sodium hectorite (Na-hec) as a function of the composition of the swelling solvent, a mixture of acetonitrile and water. Up to a maximum acetonitrile content of 65 vol.%, delamination by osmotic swelling occurred. At even higher acetonitrile concentrations, swelling was limited to the crystalline swelling regime where a step-like adjustment of the d value was observed. Several mixtures were identified yielding a well defined and uniform interlayer height as evidenced by rational 00 l -series with the d spacing decreasing with increasing acetonitrile content. Surprisingly, for a specific acetonitrile:water ratio even an ordered interstratification of two strictly alternating interlayer heights with distinctly different solvent compositions was observed.

Key words—Crystalline swelling · Hectorite · Ordered interstratification · Osmotic swelling · Solvent mixtures

INTRODUCTION

The swelling behavior of clays in water is a well understood and well documented process (Norris 1954; Madsen & Müller-Vonmoos 1989; Marry et al. 2011) and the structures at molecular resolution have been determined (Kalo et al. 2012). Swelling comprises two regimes, namely crystalline and osmotic swelling. The latter was shown more recently to actually consist of two sub-regimes with two distinct dependencies of silicate layer separation as a function of water content (Michot et al. 2006; Rosenfeldt et al. 2016): In the initial stages of swelling (regime one), a single phase gel (Wigner crystal) was formed with the separation of adjacent layers being proportional to $(\text{layer thickness}) \times \Phi^{-1}$, where Φ is the volume fraction of clay mineral. At later stages an inflection point was observed after which a nematic phase was observed and swelling increased at a slower pace (regime two). For synthetic hectorites and nontronites or montmorillonites (Michot et al. 2006) the transition between the two regimes occurs at different separations and the slope of the separation dependency in the second regime differs also. For all clay materials the general picture resembles early work by Viani et al. (1983) who, when measuring the osmotic pressure of montmorillonites, also observed an inflection point beyond which swelling no longer follows the Langmuir equation.

Crystalline swelling of clays is crucially influenced by the type of interlayer cation (Mooney et al. 1952; Möller et al. 2010), water activity (Hofmann et al. 1933; Devineau et al. 2006; Stöter et al. 2015), and the intensive variables temperature (Möller et al. 2010; Stöter et al. 2015) and pressure (You et al. 2013). Even the nature of the additional anion (OH^- , F^-) has some influence (Dazas et al. 2013). Experimental studies

of the swelling behavior of natural clay minerals like montmorillonite are, unfortunately, obstructed by heterogeneities in charge density, leading to random interstratifications of various hydration states at any given relative humidity (r.h.) (Ferrage et al. 2005). Melt synthesis, as applied to synthetic fluorohectorite, yields much better charge homogeneity (Stöter et al. 2013). Consequently, the intracrystalline reactivity is uniform at all length scales (interlayer domain, tactoid, powder) which removes the need to deal with random interstratifications when interpreting diffraction patterns. The different hydration stages are compositionally and structurally (Kalo et al. 2012) well defined and are separated by plateaus of ranges of r.h. For $\text{Na}_{0.7}$ fluorohectorite in the two-layer hydration state, Na^+ is complexed by six water molecules that bridge the interlayer space through hydrogen bonding with defined phase. In the one-layer hydrate, Na^+ is surrounded by only three water molecules and the coordination is completed by six basal oxygens. For $\text{Na}_{0.5}$ fluorohectorite (Na-hec) applied in this study, the three-layer hydrate state does not form at r.h. <100% while, when immersing the material into liquid water, osmotic swelling sets in instantly (Rosenfeldt et al. 2016). Osmotic swelling is long-known and was first reported by U. Hofmann (Lerf 2014). It is a thermodynamically allowed repulsive process (Daab et al. 2017, 2018). Osmotic swelling in water requires careful control of temperature (Hansen et al. 2012), charge density (Daab et al. 2017), steric demand (Daab et al. 2018), and hydration enthalpy of the interlayer cation (Stöter et al. 2015). Notably, the addition of electrolytes above 0.03 mol L^{-1} or organic solvents hampers osmotic swelling (Lagaly & Ziesmer 2003). Nevertheless, swelling of clay minerals with small, neutral, organic solvent molecules is a well

* E-mail address of corresponding author: josef.breu@uni-bayreuth.de

DOI: 10.1007/s42860-019-00046-9

Published online: 07 February 2020

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s42860-019-00046-9>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

documented and frequently observed phenomenon. It occurs not only with organophilized clay minerals (Lagaly et al. 2006) but also with inorganic interlayer cations (Lagaly 1984). Complexation of inorganic interlayer cations by neutral solvent molecules is driven by chemical forces like hydrogen bonding, ion-dipole interaction, coordination bonds, acid-base reactions, charge transfer, and van der Waals forces (Lagaly et al. 2006). The pioneering work of Bradley (1945) already contains a long list of complex formations of sodium and calcium interlayer cations in montmorillonite with different organic solvents. The air-dried clay samples probably contained some moisture due to the hygroscopicity of clays (Graber & Mingelgrin 1994). However, an increase in the d value in the 00 l -series could be proven for any of the tested solvents. The binding of ethylene glycol and glycerol was subsequently established as a decisive test for montmorillonite (Macewan 1946; Brindley 1966). A Gutmann donor number of at least 14 was found to be a prerequisite for moving Na^+ from the hexagonal cavities toward the middle of the interlayer space (Berkheiser & Mortland 1975) while all other solvent parameters (dipole moment, dielectric constant, or surface tension) showed no correlation (Onikata et al. 1999). Reducing the cation exchange capacity from 87 to 27 meq/100 g led to no difference in crystalline swelling except for water (Berkheiser & Mortland 1975). Yamanaka et al. (1973) concluded that the strength of the interaction between cation and ligand is strictly dependent on the polarizing power of the individual interlayer ion. Bissada et al. (1967) worked out the influence of the type and charge of interlayer cations for ethanol and acetone uptake. Solvent molecules can not only be introduced to previously dried interlayer spaces but are also capable of displacing water molecules of hydrated clay minerals following the concept of hard and soft acids and bases (Lagaly et al. 2006). Anhydrous clay minerals have been swollen successfully by applying alcohols (Bissada et al. 1967; Dowdy & Mortland 1967, 1968), acetone (Bissada et al. 1967), various formamides and acetamides (Olejnik et al. 1974), dimethylsulfoxide (DMSO) (Olejnik et al. 1974), and aromatic heterocycles (Weiss 1963). More recently, clear evidence was presented that fluorohectorites show an enormous adsorption capacity even for gaseous CO_2 at room temperature (Cavalcanti et al. 2018). Brindley (1980) was, to the best of the present authors' knowledge, the only the researcher, who, up to the present day, investigated the swelling in solvent mixtures (DMSO and water). He reported osmotic swelling with Li-, Na-, and K-montmorillonite at maximum DMSO contents of 45, 30, and 10 mol.% of DMSO corresponding to 76, 63, and 30 vol.%, respectively.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals

Acetonitrile and the 3 Å molecular sieve for drying were purchased from Sigma-Aldrich (Munich, Germany).

Synthesis of the Layered Silicate

Na-hec ($\text{Na}_{0.5}^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}\langle\text{Si}_4\rangle^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$) was obtained by melt synthesis in a closed molybdenum crucible according to a published procedure (Breu et al. 2001). The raw

material was annealed for 6 weeks at 1045°C to improve intracrystalline reactivity, charge homogeneity, and phase purity, as described recently (Stöter et al. 2013).

Swelling Experiments

Na-hec was dried for 12 h at 300°C and 10^{-3} mbar and stored under argon. The solvent mixtures were prepared by adding appropriate aliquots of distilled water to carefully dried acetonitrile. Dispersions of 10 wt.% Na-hec were prepared by adding the various acetonitrile:water mixtures to dry Na-hec followed by equilibration for 5 days at room temperature (r.t.).

Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

SAXS data were measured using the small angle X-ray system "Double Ganesha AIR" (SAXSLAB, Copenhagen Denmark). The X-ray source of this laboratory-based system is a rotating anode (copper, MicoMax 007HF, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) providing a micro-focused beam. The data were recorded using a position sensitive detector (PILATUS 300K, Dectris, Baden-Daettwil, Switzerland). To cover the range of scattering vectors between 0.006 and 1 \AA^{-1} , various detector positions were used. The measurements were done in 1 mm glass capillaries (Hilgenberg, code 4007610, Malsfeld, Germany) at r.t. The circularly averaged data were normalized to incident beam, sample thickness, and measurement time before subtraction of the solvent. The subtraction was done using the approximation $I(q)_{\text{dispersion}} - I(q)_{\text{solvent mix}}$, which proved to be well suited in the q range discussed. The data analysis was performed with the software *Scatter* (version 2.5) (Förster et al. 2011).

Karl-Fischer (KF) Titration

KF titrations were made with a KF Coulometer 831 from Metrohm (Filderstadt, Germany), which is applicable in the region of 10 µg to 200 mg. Dispersions of 25 wt.% Na-hec were prepared in order to improve the precision. The water content of the supernatant was determined after an equilibration time of 5 days. To crosscheck for a potential influence of the concentration, a sample of 10 wt.% Na-hec in 90 vol.% acetonitrile was measured also and no significant differences were found as compared to the 25 wt.% sample.

Wide-angle Powder X-ray Diffraction (XRD)

XRD patterns of the swollen crystalline Na-hec dispersions were recorded in transmission mode on a STOE STADI P powder diffractometer ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation, Ge monochromator, DECTRIS MYTHEN 1 K strip detector, Darmstadt, Germany). The measurements were done in 1 mm glass capillaries (Hilgenberg, code 4007610, Malsfeld, Germany) at r.t.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Phase-pure synthetic Na-hec shows uniform intracrystalline reactivity (Stöter et al. 2013) rendering it ideally suited to study swelling in more complex systems such as solvent mixtures of varying composition. Acetonitrile with a Gutmann donor number of 14.1, a dipole moment of 3.92 D, a

6. Ergebnisse

dielectric constant of 38.8, and a surface tension of $29.29 \text{ dyn cm}^{-1}$ was chosen as an organic solvent and the swelling in mixtures in the range up to 35 vol.% (61 mol%) water was studied.

Na-hec does not require any purification or ion-exchange and shows a homogeneous intracrystalline reactivity. With this material at hand, swelling can be studied starting with a 1D crystalline dry powder (tactoids) all the way from crystalline to the osmotic swelling regimes simply by adding increasing amounts of the swelling medium. With water vapor applied for swelling, crystalline swelling of Na-hec is limited to the 1 WL (water layer) and 2 WL hydration states obtained at 30–70% r.h. and >90% r.h., respectively. When the water activity increased to 55 mol L^{-1} (liquid water), osmotic swelling occurred instantly. Previously, the separation of adjacent silicate layers was studied as a function of increasing volume of liquid water being added. In the initial state of swelling (Rosenfeldt et al. 2016), the separation scaled with the reciprocal volume fraction Φ^{-1} of Na-hec, which below a volume fraction of 0.0015 changed discontinuously to $\Phi^{-0.66}$ (Rosenfeldt et al. 2016). Due to the large diameter (median 20.000 nm (Stöter et al. 2013)), rotation of the individual silicate layers in dispersion is hindered and consequently the dispersions are not isotropic. At a solid content of 10 wt.% as applied in this study, rather nematic phases (Rosenfeldt et al. 2016) form as shown by interference peaks (oscillations) observed in small-angle X-ray scattering (SAXS, Fig. 1); these correspond to the very large separations of adjacent layers (>20 nm). As proposed for nontronites and montmorillonites (Michot et al. 2006), layered antimony phosphates (Gabriel et al. 2001; Davidson et al. 2018), graphene oxide (Liu et al. 2017), and titanate/niobate nanosheets (Wang & Sasaki 2014; Sano et al. 2016), the negatively charged individual Na-hec layers adopt a cofacial arrangement due to strong electrostatic repulsion.

Here the swelling was studied as a function of varying water activity. The volume of the swelling medium was kept constant, while the solvent composition (acetonitrile:water) was varied systematically over a range stretching from 65 to 100 vol.% acetonitrile.

When immersing Na-hec into the solvent mixtures, osmotic swelling of the complete material was observed up to a maximum acetonitrile content of 65 vol.% (39 mol.%). With this mixture, a separation of 252 Å was observed (Fig. 1; Fig. 2.I). As expected for a layered material, the scattering of hectorite in the osmotic swelling regime showed a q^{-2} scaling law at small and intermediate q (Stöter et al. 2015).

Applying the densities of Na-hec and this solvent mixture, the volume fraction of Na-hec in this dispersion was 3.6 vol.%. This volume fraction belongs to the first regime of osmotic swelling where the separation of adjacent silicate layers is expected to be proportional to (layer thickness) $\times \Phi^{-1}$. Assuming a thickness of 9.6 Å ($\approx 1 \text{ nm}$) for the 2:1 silicate layer, the observed separation meets the Φ^{-1} scaling which in turn proves that all hectorite crystals were utterly delaminated and that all silicate layers were separated to the same maximum distance by the complete volume of the swelling solvent mixture available. This resembles the swelling behavior in pure water

(Rosenfeldt et al. 2016) and indicates electrostatic repulsion. Apparently, because of this repulsive nature, the modulation of the electrostatics by the varying dielectric constant does not influence the layer separation.

The Φ^{-1} scaling furthermore indicated that not only the water content but the complete volume of the solvent mixture is driving the swelling to the maximum distance. At 68 vol.% acetonitrile, an osmotically swollen phase with a layer separation of 492 Å (Fig. 2.IIa) and a crystalline swollen phase with a basal spacing of 36 Å (Fig. 2.IIb) coexisted (Fig. S1). The relative proportion of the two coexisting phases cannot be determined safely by the intensities. A significant proportion of the Na-hec, however, was bound to the crystalline swelling state where less swelling agent was intercalated. The remaining solvent mixture was available for osmotic swelling of the remaining part of Na-hec. Consequently, the layer separation in the osmotically swollen phase was much larger than would be expected based on the complete Na-hec volume ratio.

In the crystalline swelling regime, the basal spacings observed are determined solely by the water activity while the solvent volume available is irrelevant. The various solvation stages represent distinct individual phases in the Gibbs sense. Transitions from one stage to the next as a function of decreasing water content of the swelling agent represent phase transitions. Cooperativity in intrinsically 2D solids is limited to two dimensions. From a thermodynamic point of view, all individual interlayers should expand or collapse at the same water activity, equilibrium might not necessarily be achieved for kinetic reasons. The materials were equilibrated at room temperature for 5 days. Nevertheless, in many cases irrational 00 l -series were observed indicating that the two uniformly swollen phases encompassing this swelling stage occur concomitantly and randomly stacked in the tactoids. For an equilibrated material with uniform intracrystalline reactivity, plateaus with constant basal spacings over a range of compositions are expected (Stöter et al. 2015). The quasi-continuous shift of apparent basal spacings caused by random interstratification (Moore & Reynolds 1997) partially masks the plateaus and makes identification of the discrete swelling steps more difficult. The 00 l -series were, therefore, checked carefully for rationality. According to Bailey (1982), a coefficient of variation (CV) of <0.75 indicates rationality with all interlayer spaces being swollen uniformly. Applying this criterion, six distinct solvation steps (Fig. 2.III–VIII; colored squares correspond to rational, black squares to irrational 00 l -series) could be identified (Table 1) for 71 vol.% (Fig. S2), 78 vol.% (Fig. S3), 84 vol.% (Fig. S4), 90 vol.% (Fig. S5), 94 vol.% (Fig. 3), and 100 vol.% (Fig. S6). Note that acetonitrile and water form an azeotrope with 83.7 wt.% acetonitrile and a boiling point of 76.5°C suppressed by 5.5 K as compared to 82°C for pure acetonitrile. Consequently, the swollen samples cannot be isolated, because, upon drying, the composition of the swelling agent would inevitably change. The diffraction patterns were, therefore, recorded in transmission mode with dispersions filled into capillaries and, therefore, the tactoids were not oriented preferentially. Not surprisingly, broad humps were caused by the solvent. Most diffraction patterns showed only

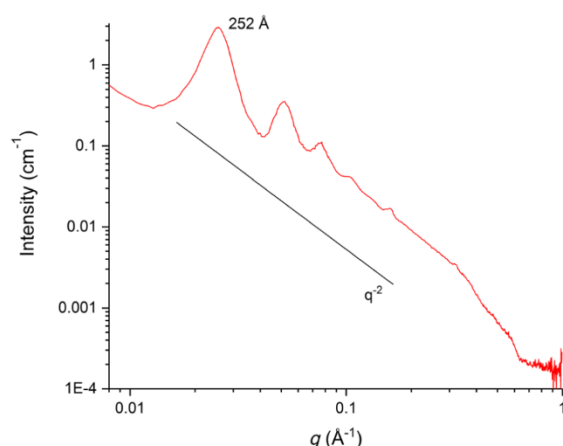


Fig. 1 SAXS pattern of osmotically swollen Na-hec in 65 vol.% acetonitrile.

00 l -reflections indicating a turbostratic stacking of the individual layers. In the diffraction patterns of samples swollen with 100 vol.% (Fig. S6), 94 vol.% (Fig. 3), and 90 vol.% (Fig. S5) acetonitrile, however, many sharp hkl reflections were visible, indicating partial or 3D crystalline order. Unfortunately, efforts to date to index these diffraction patterns have failed. For air-dried and anhydrous montmorillonite swollen with acetonitrile, basal spacings of 19.6 Å (Berkheiser & Mortland 1975) and ~16 Å (Muminov et al. 2006) were reported. The first agrees perfectly with the basal spacing observed at 90 vol.% acetonitrile while the latter is significantly greater than observed for 100 vol.% acetonitrile which would indicate random interstratification with higher swelling stages. The 19.6 Å basal spacing was significantly larger than values reported for 3 WL (18.7 Å) (Möller et al. 2010) which might be a first hint that

this basal spacing indicates a mixed occupancy of this interlayer space by water and acetonitrile (see Table 2 and SI Section 3).

Notably, an ordered interstratification could be identified at 94 vol.% acetonitrile as indicated by a clearly visible superstructure reflection at 34.4 Å (Fig. 3, Fig. S7) followed by a rational (see red ticks in Fig. 3) series with a maximum visible order of $l = 23$. To the best of the present authors' knowledge this is the first example of a layered silicate with the same type of cation in all interlayers to be differentiated into two distinct interlayer spaces upon swelling. Ordered interstratifications for Na-hec have been reported previously for different interlayer cations being segregated into a strictly alternating sequence (Stöter et al. 2015). A partial reshuffling of Na⁺ between adjacent interlayers cannot be ruled out. The fact that this phenomenon was observed with a solvent mixture, however, made it likely that the two distinct interlayer spaces differ in solvent composition. Because the basal spacing of the ordered interstratification matched perfectly with the sum of the basal spacings observed for 100 vol.% acetonitrile and 90 vol.% acetonitrile (14.8 Å + 19.6 Å = 34.4 Å), a sensible assumption is that these two phases are stacked in an ordered fashion. This would indicate that a purely acetonitrile swollen interlayer would alternate with an interlayer of mixed occupation (acetonitrile and water). The diffraction pattern of the ordered interstratification, however, cannot be explained by a superposition of the patterns of 33.3 Å tactoids with 71 vol.% acetonitrile and 19.6 Å tactoids with 90 vol.% acetonitrile. Moreover, given thermodynamic control, these two largely separated phases cannot coexist in equilibrium (Fig. S8).

While the sequence of swelling could be followed easily by X-ray diffraction, conclusive experimental evidence regarding the composition of the interlayer space (or, in the case of the

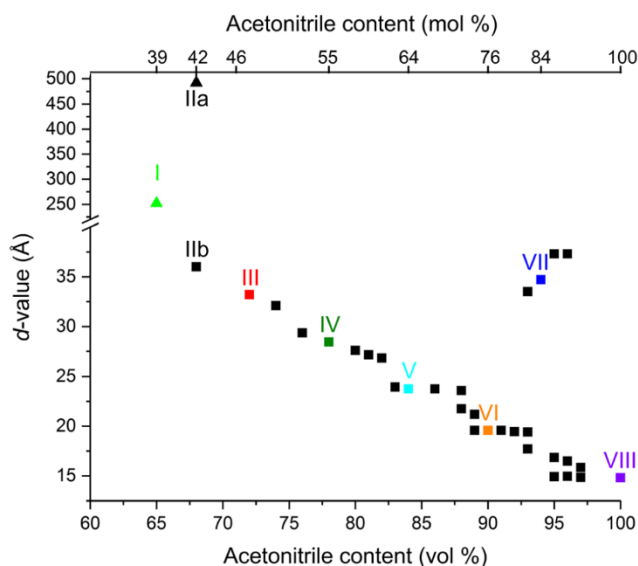


Fig. 2 Series of rational (colored marks) and irrational (black marks) d values of swollen Na-hec depending on the applied acetonitrile:water ratio. Osmotically swollen phases are marked with \blacktriangle , crystalline swollen phases are shown as \blacksquare . Roman numerals describe compositions discussed in the main text.

6. Ergebnisse

Table 1 d values and coefficient of variation (CV) for various solvent mixtures of acetonitrile and water with Na-hec.

Vol.% acetonitrile	Mol.% acetonitrile	Basal spacing (Å)	CV (%)
71	46	33.3	0.16
78	55	28.5	0.03
84	64	23.8	0.06
90	76	19.6	0.24
94	84	34.4	0.34
100	100	14.8	0.26

94 vol.% sample, the two different interlayer spaces) cannot be obtained. While for hydrated interlayer spaces structural models exist based on single-crystal structure refinements and on molecular dynamics simulations (Ferrage et al. 2005), no such reliable evidence exists in the literature for acetonitrile or mixed occupied interlayers. Theoretical calculations suggested that acetonitrile coordinates octahedrally to Na^+ (Spangberg & Hermansson 2004). A coordination of one acetonitrile molecule per Na^+ was shown experimentally to be retained in montmorillonite even in vacuum (10^{-2} mm Hg) (Dios-Cancela et al. 2000), suggesting a significant binding energy. Moreover, Na^+ was found to be solvated preferably by acetonitrile in acetonitrile:water mixtures (Hawlicka 1987). These observations might suggest a preference of acetonitrile over water also to interlayer Na^+ . Applying Karl-Fischer titrations of the supernatants, however, proved clearly an enrichment of acetonitrile as compared to the starting composition (Table 2). This would indeed suggest a greater selectivity of water over acetonitrile for the interlayer space. To improve the

analytical precision of these experiments, equilibration was done at a greater Na-hec concentration (25 wt.%). As indicated above, the observed basal spacing at 90 vol.% acetonitrile cannot be explained by hydration but indicates a mixed solvent uptake. Generally, observed basal spacings and solvent ratios of the supernatant can only be explained consistently if a concomitant adsorption of both acetonitrile and water is postulated.

Unfortunately, the total adsorption capacities could not be determined reliably because removal of surface-adsorbed solvents and intercalated solvent overlaps and the azeotropic behavior modulates the latter. With a few simple and well justified assumptions, nevertheless, a semi-quantitative analysis can be deduced (see SI Section 3 and Table S1 for details). In short, first the adsorbed volume per unit cell ($a = 5.2401(10)$ Å, $b = 9.0942(10)$ Å) (Breu et al. 2003) was calculated from the observed basal spacing. This volume was then subtracted from the total volume of the swelling solvent. Taking into account the water content determined experimentally and the density (Fig. S9) of the supernatant, the absolute volumes of acetonitrile and water in the supernatant were calculated, which correlate with the adsorbed volumes of both solvents. These were normalized to a gram of Na-hec (Table 2). With all solvent mixtures applied for swelling, both acetonitrile and water were intercalated into the interlayer space. Even though a surplus of water would be available, its selectivity for adsorption is never sufficient that acetonitrile could not compete in significant amounts. The selectivity for water, however, rose steadily with increasing water content of the swelling solvent. The amount of acetonitrile and water adsorbed at 94 vol.%, resulting in an ordered interstratified structure which, corresponded well with the arithmetic mean of the 90 vol.% and 100 vol.% samples (see SI Section 4 for details) which gave further support for a strictly alternating structure of pure

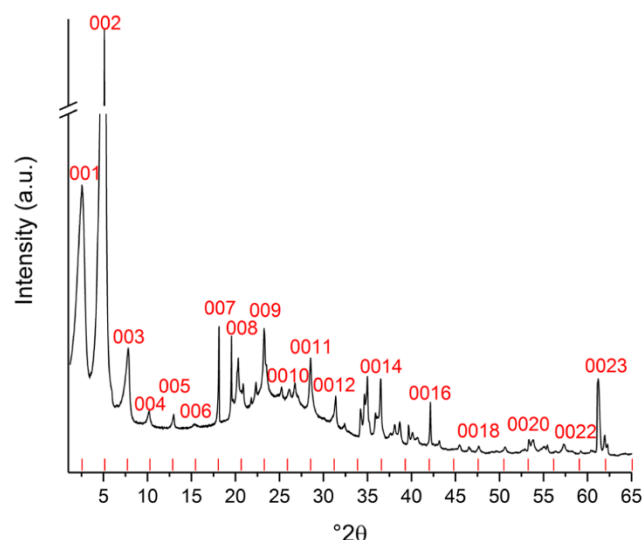


Fig. 3 Ordered interstratification of two different solvent compositions in Na-hec using 94 vol.% acetonitrile. Theoretical 00/ peak positions and indexed 00/ peaks are displayed in red.

Table 2 Calculated solvent adsorption capacities of Na-hec in the respective acetonitrile:water mixtures and their adsorbed water:acetonitrile molar ratio.

Acetonitrile content	71 vol. %	78 vol. %	84 vol. %	90 vol. %	94 vol. %
Acetonitrile capacity (mmol g ⁻¹)	9.0	7.6	6.0	5.2	4.5
Water capacity (mmol g ⁻¹)	23.8	17.9	12.5	6.0	2.9
Water : acetonitrile ratio	2.6	2.4	2.1	1.2	0.6
Total capacity (mmol g ⁻¹)	32.8	25.5	18.5	11.2	7.4

acetonitrile interlayers (3.7 mmol g⁻¹ acetonitrile) and the interlayer composition of the 90 vol. % sample (5.2 mmol g⁻¹ acetonitrile and 6.0 mmol g⁻¹ water).

CONCLUSION

Crystalline swelling of Na-hec in aqueous acetonitrile yielded well defined solvates with giant basal spacings (33.3 Å) as compared to swelling in pure water. The resulting interlayer height was larger than most organic molecules. Preliminary results showed that this eases kinetic hindrance, e.g. when exchanging Na⁺ for large organic or metal-organic pillars as needed in the synthesis of MOPS (Bärwinkel et al. 2017; Herling et al. 2018; Rieß et al. 2018). The most surprising result was certainly the formation of an ordered interstratification based on different compositions of neutral solvent molecules in the interlayer space. The future will show if this is a general phenomenon in solvent mixtures. If adding a second swelling agent already induces such dramatic changes in the swelling behavior, extending swelling studies into ternary solvent compositions will, of course, be most interesting. Work in that direction is in progress.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Birgitta Brunner for performing the Karl-Fischer titrations. The authors also acknowledge the financial support of this work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840 and SFB 1357).

COMPLIANTS WITH ETHICAL STANDARDS

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

- Bailey, S. W. (1982). Nomenclature for regular interstratifications. *American Mineralogist*, 67, 394–398.
- Bärwinkel, K., Herling, M. M., Rieß, M., Sato, H., Li, L. C., Avadhut, Y. S., Kemnitzer, T. W., Kalo, H., Senker, J., Matsuda, R., Kitagawa, S., & Breu, J. (2017). Constant volume gate-opening by freezing rotational dynamics in microporous organically pillared layered silicates. *Journal of the American Chemical Society*, 139, 904–909.
- Berkheiser, V., & Mortland, M. M. (1975). Variability in exchange ion position in smectite — dependence on interlayer solvent. *Clays and Clay Minerals*, 23, 404–410.
- Bissada, K. K., Johns, W. D., & Cheng, F. S. (1967). Cation-dipole interactions in clay organic complexes. *Clay Minerals*, 7, 155–166.
- Bradley, W. F. (1945). Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 67, 975–981.
- Breu, J., Seidl, W., Stoll, A. J., Lange, K. G., & Probst, T. U. (2001). Charge Homogeneity in Synthetic Fluorohectorite. *Chemistry of Materials*, 13, 4213–4220.
- Breu, J., Seidl, W., & Stoll, A. J. (2003). Fehlordnung bei Smectiten in Abhängigkeit vom Zwischenschichtkation. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 629, 503–515.
- Brindley, G. W. (1966). Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. *Clay Minerals*, 6, 237–259.
- Brindley, G. W. (1980). Intracrystalline swelling of montmorillonites in water–dimethylsulfoxide systems. *Clays and Clay Minerals*, 28, 369–372.
- Cavalcanti, L. P., Kalantzopoulos, G. N., Eckert, J., Knudsen, K. D., & Fossum, J. O. (2018). A nano-silicate material with exceptional capacity for CO₂ capture and storage at room temperature. *Scientific Reports*, 8.
- Daab, M., Rosenfeldt, S., Kalo, H., Stöter, M., Bojer, B., Siegel, R., Forster, S., Senker, J., & Breu, J. (2017). Two-step delamination of highly charged, vermiculite-like layered silicates via ordered heterostructures. *Langmuir*, 33, 4816–4822.
- Daab, M., Eichstaedt, N. J., Edenharter, A., Rosenfeldt, S., & Breu, J. (2018). Layer charge robust delamination of organo-clays. *RSC Advances*, 8, 28797–28803.
- Davidson, P., Penisson, C., Constantin, D., & Gabriel, J. C. (2018). Isotropic, nematic, and lamellar phases in colloidal suspensions of nanosheets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115, 6662–6667.
- Dazas, B., Lanson, B., Breu, J., Robert, J. L., Pelletier, M., & Ferrage, E. (2013). Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 233–247.
- Devineau, K., Bihannic, I., Michot, L., Villieras, F., Masrouri, F., Cuisinier, O., Fragneto, G., & Michau, N. (2006). In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite. *Applied Clay Science*, 31, 76–84.
- Dios-Cancela, G., Alfonso-Mendez, L., Huertas, F. J., Romero-Taboada, E., Sainz-Diaz, C. I., & Hernandez-Laguna, A. (2000). Adsorption mechanism and structure of the montmorillonite complexes with (CH₃)₂XO (X = C, and S), (CH₃O)(3)PO, and CH₃-CN molecules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 222, 125–136.
- Dowdy, R. H., & Mortland, M. M. (1967). Alcohol–water interactions on montmorillonite surfaces. I. Ethanol. *Clays and Clay Minerals*, 15, 259–271.
- Dowdy, R. H., & Mortland, M. M. (1968). Alcohol-water interactions on montmorillonite surfaces. II. Ethylene glycol. *Soil Science*, 105, 36–43.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental x-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90, 1358–1374.

6. Ergebnisse

- Förster, S., Fischer, S., Zielstke, K., Schellbach, C., Sztucki, M., Lindner, P., & Perlich, J. (2011). Calculation of scattering-patterns of ordered nano- and mesoscale materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 163, 53–83.
- Gabriel, J. C., Camerel, F., Lemaire, B. J., Desvaux, H., Davidson, P., & Batail, P. (2001). Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, 413, 504–508.
- Graber, E. R., & Mingelgrin, U. (1994). Clay swelling and regular solution theory. *Environmental Science & Technology*, 28, 2360–2365.
- Hansen, E. L., Hemmen, H., Fonseca, D. M., Coutant, C., Knudsen, K. D., Plivelic, T. S., Bonn, D., & Fossum, J. O. (2012). Swelling transition of a clay induced by heating. *Scientific Reports*, 2.
- Hawlicka, E. (1987). Self-diffusion of sodium, chloride and iodide ions in acetonitrile-water mixtures. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 42, 1014–1016.
- Herling, M. M., Rieß, M., Sato, H., Li, L. C., Martin, T., Kalo, H., Matsuda, R., Kitagawa, S., & Breu, J. (2018). Purely physisorption-based co-selective gate-opening in microporous organically pillared layered silicates. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 564–568.
- Hofmann, K., Endell, K., & Wilm, D. (1933). Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 86, 1–6.
- Kalo, H., Milius, W., & Breu, J. (2012). Single crystal structure refinement of one- and two-layer hydrates of sodium fluorohectorite. *RSC Advances*, 2, 8452–8459.
- Lagaly, G. (1984). Clay-organic interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 311, 315–332.
- Lagaly, G., Ogawa, M., & Dékány, I. (2006). Chapter 7.3 clay mineral organic interactions. *Developments in Clay Science*, 1, 309–377.
- Lagaly, G., & Ziesmer, S. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 105–128.
- Lerf, A. (2014). Storylines in intercalation chemistry. *Dalton Transactions*, 43, 10276–10291.
- Liu, Y., Xu, Z., Gao, W., Cheng, Z., & Gao, C. (2017). Graphene and other 2D colloids: Liquid crystals and macroscopic fibers. *Advanced Materials*, 29, 1606794.
- Macewan, D. M. C. (1946). The identification and estimation of the montmorillonite group of minerals, with special reference to soil clays. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65, 298–304.
- Madsen, F. T., & Müller-Vonmoos, M. (1989). The swelling behaviour of clays. *Applied Clay Science*, 4, 143–156.
- Marry, V., Dubois, E., Malikova, N., Durand-Vidal, S., Longeville, S., & Breu, J. (2011). Water dynamics in hectorite clays: Influence of temperature studied by coupling neutron spin echo and molecular dynamics. *Environmental Science & Technology*, 45, 2850–2855.
- Michot, L. J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S. S., Baravian, C., Levitz, P., & Davidson, P. (2006). Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103, 16101–16104.
- Möller, M. W., Handge, U. A., Kunz, D. A., Lunkenbein, T., Altstädt, V., & Breu, J. (2010). Tailoring shear-stiff, mica-like nanoplatelets. *ACS Nano*, 4, 717–724.
- Mooney, R. W., Keenan, A. G., & Wood, L. A. (1952). Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 74, 1371–1374.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1997). *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals* (2nd ed.). New York: Oxford University Press.
- Muminov, S. Z., Gulyamova, D. B., & Pribylov, A. A. (2006). Adsorption of acetonitrile vapor on sodium and polyhydroxyaluminum montmorillonites. *Colloid Journal*, 68, 584–587.
- Norrish, K. (1954). The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society*, 18, 120–134.
- Olejnik, S., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1974). Swelling of montmorillonite in polar organic liquids. *Clays and Clay Minerals*, 22, 361–365.
- Onikata, M., Kondo, M., & Yamanaka, S. (1999). Swelling of formamide-montmorillonite complexes in polar liquids. *Clays and Clay Minerals*, 47, 678–681.
- Rieß, M., Senker, J., Schobert, R., & Breu, J. (2018). Microporous organically pillared layered silicates (mops): A versatile class of functional porous materials. *Chemistry – A European Journal*, 24, 1–10.
- Rosenfeldt, S., Stöter, M., Schlenk, M., Martin, T., Albuquerque, R. Q., Förster, S., & Breu, J. (2016). In-depth insights into the key steps of delamination of charged 2d nanomaterials. *Langmuir*, 32, 10582–10588.
- Sano, K., Kim, Y. S., Ishida, Y., Ebina, Y., Sasaki, T., Hikima, T., & Aida, T. (2016). Photonic water dynamically responsive to external stimuli. *Nature Communications*, 7, 1–9.
- Spangberg, D., & Hermansson, K. (2004). The solvation of Li⁺ and Na⁺ in acetonitrile from ab initio-derived many-body ion-solvent potentials. *Chemical Physics*, 300, 165–176.
- Stöter, M., Kunz, D. A., Schmidt, M., Hirsemann, D., Kalo, H., Putz, B., Senker, J., & Breu, J. (2013). Nanoplatelets of sodium hectorite showing aspect ratios of approximate to 20 000 and superior purity. *Langmuir*, 29, 1280–1285.
- Stöter, M., Rosenfeldt, S., & Breu, J. (2015). Tunable exfoliation of synthetic clays. *Annual Review of Materials Research*, 45, 129–151.
- Viani, B. E., Low, P. F., & Roth, C. B. (1983). Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 96, 229–244.
- Wang, L., & Sasaki, T. (2014). Titanium oxide nanosheets: Graphene analogues with versatile functionalities. *Chemical Reviews*, 114, 9455–9486.
- Weiss, A. (1963). Organische Derivate der glimmerartigen Schichtsilicate. *Angewandte Chemie International Edition*, 75, 113–122.
- Yamanaka, S., Kanamaru, F., & Koizumi, M. (1973). Role of interlayer cations in the formation of acrylonitrile-montmorillonite complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 78, 42–44.
- You, S. J., Kunz, D., Stöter, M., Kalo, H., Putz, B., Breu, J., & Talyzin, A. V. (2013). Pressure-induced water insertion in synthetic clays. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 3891–3895.

(Received 31 July 2019; revised 12 November 2019; AE: M. Ogawa)

Supporting Information

**GIANT MULTISTEP CRYSTALLINE VS.
OSMOTIC SWELLING OF SYNTHETIC
HECTORITE IN AQUEOUS
ACETONITRILE**

RAPHAEL KUNZ¹, SONJA AMSCHLER¹, ANDREAS EDENHARTER¹,
LINA MAYR¹, SEBASTIAN HERLITZ¹, SABINE ROSENFELDT¹, AND
JOSEF BREU^{1,*}

¹ Department of Chemistry and Bavarian Polymer Institute, University of
Bayreuth, 95447 Bayreuth, Germany

* Correspondence to J. Breu (E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de; Fax: (+49)
921-552788; Telephone: (+49) 921-552531)

6. Ergebnisse

1. SAXS pattern

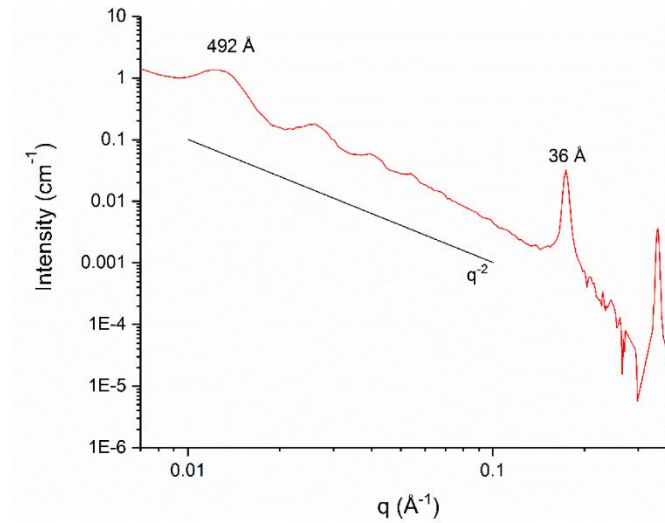


Figure S1: SAXS pattern of Na-hec in 68 vol % acetonitrile showing the coexistence of an osmotically swollen phase with 492 Å layer separation and a crystalline swollen phase with 36 Å basal spacing.

Obviously in this sample osmotic (regime two) and crystalline swelling coexist. Moreover, the layer separation (492 Å) of the osmotically swollen phase is clearly in the range of regime two. However, only few delaminated layers make up the nematic phase. The intensity of oscillations corresponding to the layer separation in the regime two is not only influenced by the particle number but also by the quality of coherence of adjacent layers. The volume ratios of two phases can consequently not be determined reliably, especially since the coherence in regime two is hampered by tilting and translational disorder, which in turn become more pronounced with increasing dilution.ⁱ

2. X-ray diffraction patterns

Please note: It is well known that the DECTRIS MYTHEN 1 K strip detector produces an assymetric peak shape at low angle side.

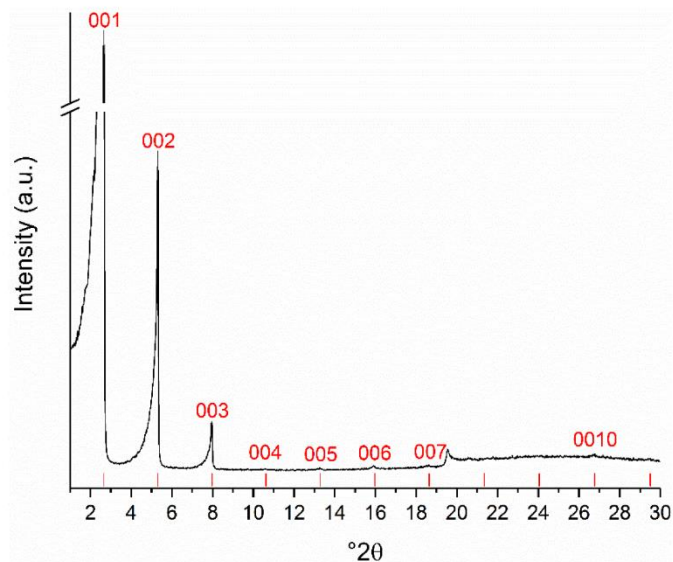


Figure S2: XRD pattern of Na-hec equilibrated in 71 vol % acetonitrile.

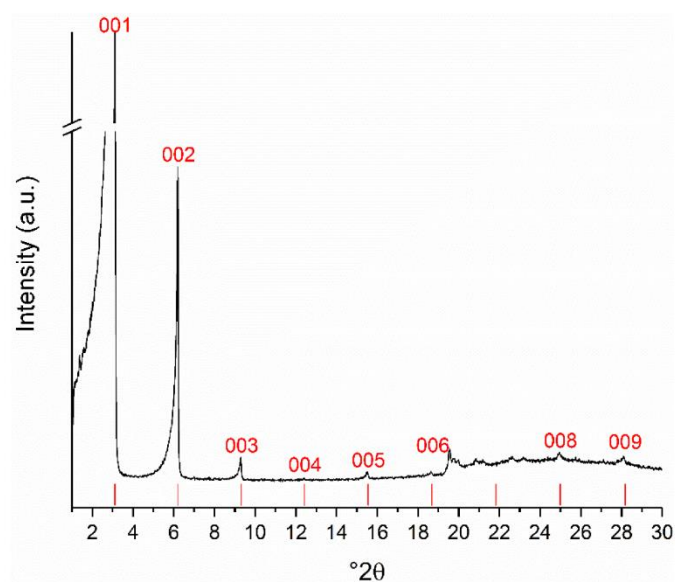


Figure S3: XRD pattern of Na-hec equilibrated in 78 vol % acetonitrile.

6. Ergebnisse

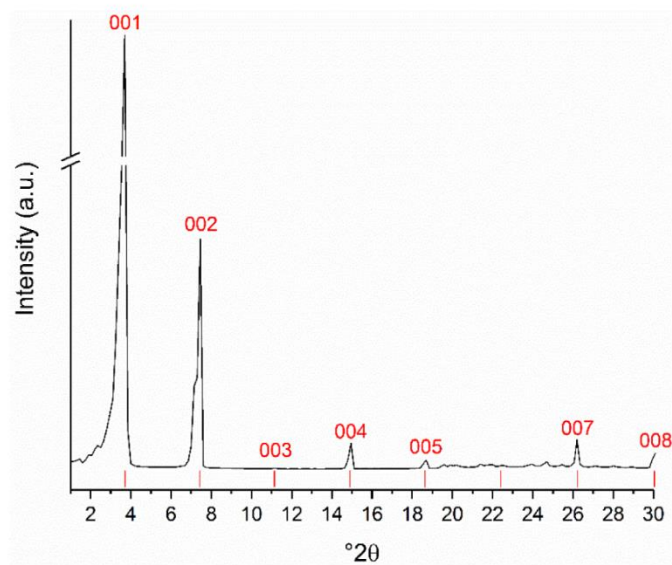


Figure S4: XRD pattern of Na-hec equilibrated in 84 vol % acetonitrile.

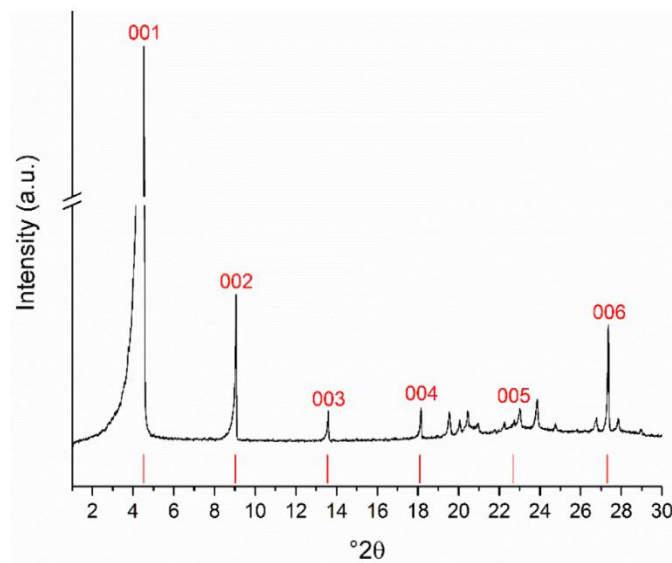


Figure S5: XRD pattern of Na-hec equilibrated in 90 vol % acetonitrile.

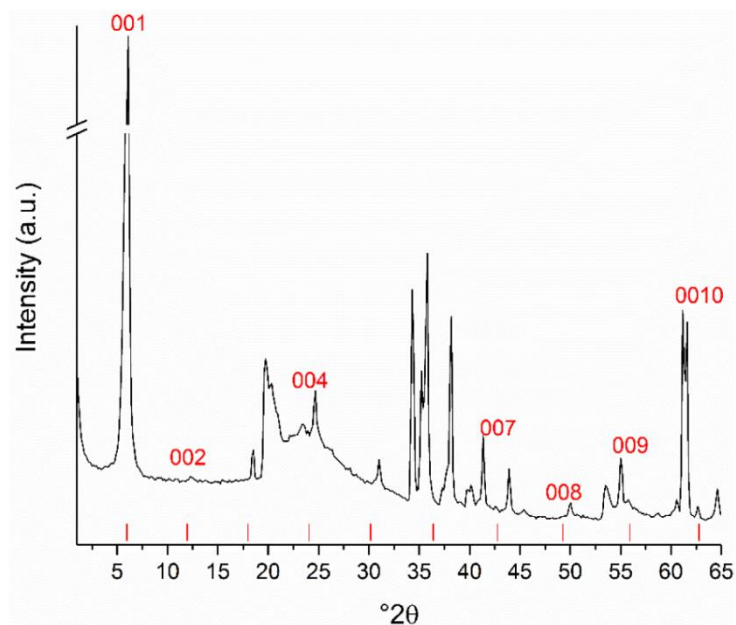


Figure S6: XRD pattern of Na-hec equilibrated in 100 vol % acetonitrile.

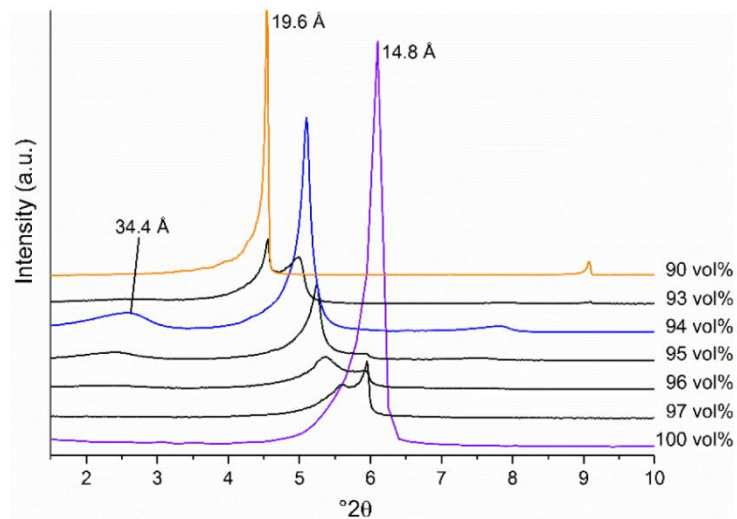


Figure S7: Low angle region of the XRD patterns of Na-hec swollen with various acetonitrile:water mixtures between 90 and 100 vol % acetonitrile. Only at 94 vol % acetonitrile equal weights of the two distinct interlayer spaces are achieved leading to a rational *00l*-series of the ordered interstratification going along with the most intense superstructure reflection at 34.4 Å.

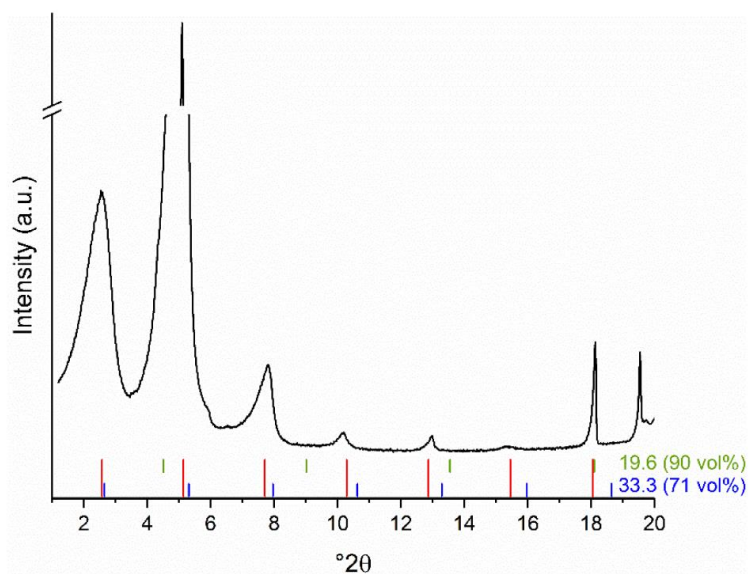


Figure S8: Low angle region of the XRD pattern of the ordered interstratification of Na-hec in 94 vol % acetonitrile. The diffraction pattern of the ordered interstratification cannot be explained by a superposition of the patterns of 33.3 Å tactoids with 71 vol% acetonitrile and 19.6 Å tactoids with 90 vol% acetonitrile.

3. Derivation of water:acetonitrile ratio adsorbed

Starting with the water content of the supernatant after equilibration as determined by KF titration the adsorption capacities for water and acetonitrile can be derived when assuming that the molar volumes/densities of acetonitrile and water in the solvent mixture and being adsorbed in the interlayer are the same. Furthermore, the corrugation of the 2:1 silicate layers is neglected which is anyhow counterbalanced by neglecting the interlayer space occupied by the interlayer cations (Na^+).

The volume of the swelling medium adsorbed into the interlayer space can be calculated by multiplying the *ab*-unit cell area of Na-hec ($a = 5.2401(10) \text{ \AA}$, $b = 9.0942(10) \text{ \AA}$, $Z = 2$)ⁱⁱ with the interlayer height. The latter corresponds to the basal spacing subtracted by the thickness of the silicate layer (9.6 \AA).ⁱⁱⁱ This interlayer volume per unit cell can then be transformed into the total interlayer volume by deviding the amount of Na-hec in the dispersion by the molecular weight of Na-hec per formula unit ($M_w = 386.06 \text{ g mol}^{-1}$).

Table S1: Derivation of water:acetonitrile adsorbed.

swelling medium	71 vol %	78 vol %	84 vol %	90 vol %	94 vol %
• acetonitrile weight /g	2.769	3.042	3.276	3.510	3.205
\triangleq acetonitrile volume /m ³	3.52E-6	3.87E-6	4.17E-6	4.47E-6	4.08E-6
• water weight /g	1.445	1.098	0.798	0.499	0.260
\triangleq water volume /m ³	1.45E-6	1.10E-6	8.00E-7	5.01E-7	2.60E-7
volume of swelling medium /m ³	4.90E-6	4.91E-6	4.93E-6	4.94E-6	4.34E-6
Na-hec weight /g	1.316	1.335	1.358	1.320	1.155
\Rightarrow number of unit cells	1.03E21	1.04E21	1.06E21	1.03E21	9.01E20
basal reflection / \AA	33.3	28.5	23.8	19.6	34.4
\Rightarrow interlayer height / \AA	23.7	18.9	14.2	10.0	15.2 / 2
interlayer volume per unit cell /m ³	1.13E-27	8.99E-28	6.76E-28	4.76E-28	3.62E-28
\times number of unit cells					
\Rightarrow total interlayer volume /m ³	1.16E-6	9.36E-7	7.15E-7	4.90E-7	3.26E-7
remaining volume supernatant / m ³	3.74E-6	3.98E-6	4.21E-6	4.45E-6	4.01E-6
water content of supernatant (KF) /wt %	28.55	20.27	14.35	9.93	6.25
\Rightarrow water content supernatant /mol %	46.79	36.68	27.63	20.07	13.19
\Rightarrow water volume supernatant /m ³	8.83E-7	6.70E-7	4.94E-7	3.57E-7	2.00E-7
\Rightarrow water volume in interlayer /m ³	5.66E-7	4.32E-7	3.06E-7	1.44E-7	6.01E-8
\Rightarrow acetonitrile volume supernatant /m ³	2.90E-6	3.34E-6	3.74E-6	4.11E-6	3.81E-6
\Rightarrow acetonitrile volume in interlayer /m ³	6.20E-7	5.29E-7	4.28E-7	3.59E-7	2.69E-7
water adsorption capacity /mmol g ⁻¹	23.8	17.9	12.5	6.0	2.9
acetonitrile adsorption capacity /mmol g ⁻¹	9.0	7.6	6.0	5.2	4.5
water:acetonitrile ratio adsorbed	2.6	2.4	2.1	1.2	0.6

Acetonitrile:water weight ratios can be interconverted into volume ratios by applying the known density variations with composition (Fig. S9).^{iv} The composition of the supernatant was determined by KF titration. From this together with the not-adsorbed volume of the solvent mixture, the individual adsorption capacities for acetonitrile and water, respectively, can be derived and the selectivity, expressed as water:acetonitrile ratio adsorbed, follows.

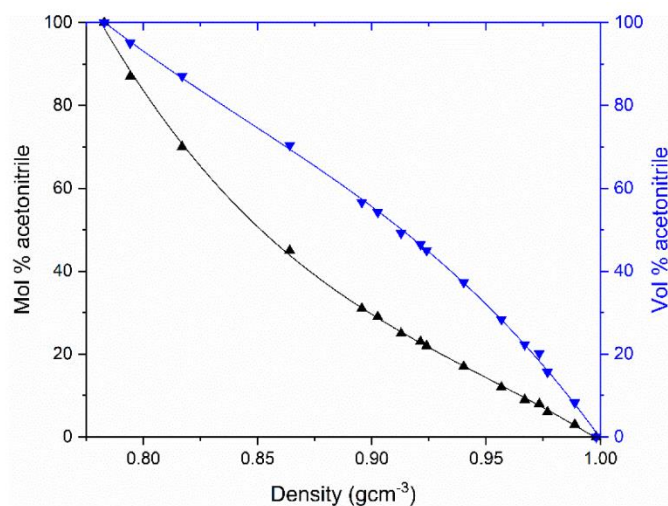


Figure S9: Experimentally determined densities of various acetonitrile water mixtures based on mol % and vol % acetonitrile and their fitting curve over the entire area.^{iv}

4. Calculation of the arithmetic mean of the adsorption capacity in 94 vol % acetonitrile

Based on the basal reflection of the 100 vol % sample, the interlayer height was calculated to be 5.2 Å. Applying the assumptions from chapter 2.3, the acetonitrile adsorption capacity can be determined to be 3.7 mmolg⁻¹. Therefore, the arithmetic mean of the 90 and 100 vol % samples, representing an ordered interstratification with equal weight, is calculated to be (5.2 mmolg⁻¹ + 3.7 mmolg⁻¹) / 2 = 4.5 mmolg⁻¹ acetonitrile and (6.0 mmolg⁻¹ + 0 mmolg⁻¹) / 2 = 3.0 mmolg⁻¹ water.

ⁱ S. Rosenfeldt, M. Stöter, M. Schlenk, T. Martin, R.Q. Albuquerque, S. Förster, J. Breu, *Langmuir* **2016**, 32, 10582-10588

ⁱⁱ J. Breu, W. Seidl, A. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 503-515.

ⁱⁱⁱ M. Stöter, B. Biersack, N. Reimer, M. Herling, N. Stock, R. Schobert, J. Breu, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5412-5419.

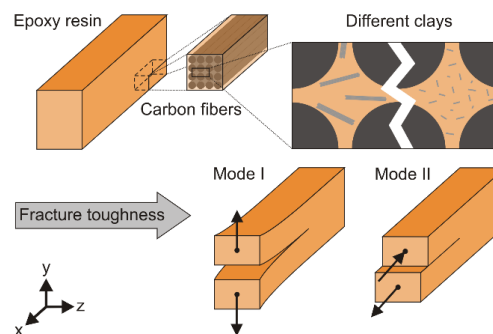
^{iv} A. M. Nikitin, A. P. Lyubartsev, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 2020-2026.

6.3. Steigerung der Bruchzähigkeit im kohlefaserverstärkten Epoxidharz

Julia Hutschreuther¹, Raphael Kunz², Christoph Callsen¹, Josef Breu² and Volker Altstädt^{1*}

Influence of particle size on toughening mechanisms of layered silicates in CFRP

Erschienen (*published*): *Materials* **2020**, 13, 2396. Open access.



¹ Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Deutschland

² Lehrstuhl für Chemie und Bayerisches Polymerinstitut, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth, Deutschland


* E-mail: altstaedt@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Dieses Manuskript ist in Kooperation zwischen den Lehrstühlen von *Prof. Dr. Volker Altstädt* und *Prof. Dr. Josef Breu* entstanden. *Christoph Callsen* und ich haben das Konzept im Zuge des Sonderforschungsbereich-Antrags (SFB 840) in Rücksprache mit den beiden Lehrstuhlinhabern erarbeitet. Die praktische Arbeit wurde von *Julia Hutschreuther* und mir durchgeführt. Während ich die Vorbehandlung des Hectorits, die Modifikatorsynthese sowie die Organophilierung der beiden Schichtsilicate übernommen habe, hat Julia Hutschreuther den von mir als Pulver erhaltenen Füllstoff in Reinharz und CFK compoundiert und die Bruchzähigkeitsmessungen durchgeführt und ausgewertet. Das Manuskript wurde hauptsächlich von Julia Hutschreuther verfasst. Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 40 %.

Article

Influence of Particle Size on Toughening Mechanisms of Layered Silicates in CFRP

Julia Hutschreuther ¹, Raphael Kunz ², Josef Breu ² and Volker Altstadt ^{1,*} 

¹ Bavarian Polymer Institute and Department of Polymer Engineering, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany; Julia.hutschreuther@uni-bayreuth.de

² Bavarian Polymer Institute and Department of Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany; raphael.kunz@uni-bayreuth.de (R.K.); josef.breu@uni-bayreuth.de (J.B.)

* Correspondence: altstaedt@uni-bayreuth.de

Received: 3 April 2020; Accepted: 20 May 2020; Published: 22 May 2020



Abstract: Carbon-fiber-reinforced epoxies are frequently used for lightweight applications that require high mechanical properties. Still, there is potential regarding the improvement of the interlaminar-fracture toughness. As matrix toughening with nanoparticles is one possibility, in this study two different layered silicates are used to reinforce carbon fiber composites. The first type is a synthetical K-Hectorite (K-Hect) with outstanding lateral extension (6 μm) that has shown high toughening ability in resins in previous work. The other is a commercial montmorillonite (MMT) with a smaller size (400 nm). The aim of this study is to show the influence of the particles on mode I and mode II fracture toughness, especially the influence of particle size. Therefore, double-cantilever-beam tests and end-notched-flexure tests were carried out. Additionally, the fracture mechanisms were investigated via scanning electron microscopy (SEM). It is concluded, that the larger Hectorite particles are beneficial for mode I fracture behavior because of enhanced toughening mechanisms. On the other hand, the mode II energy dissipation rate is increased by the smaller montmorillonite particles due to sufficient interaction with the formation of hackling structures.

Keywords: interlaminar-fracture toughness; layered silicate; carbon-fiber-reinforced composite; prepreg

1. Introduction

Carbon-fiber-reinforced polymers (CFRPs) are a ubiquitous material in modern life. They are light and resilient and provide various possibilities for modification to make the material suitable for many kinds of high-end application. One application where the outstanding properties of CFRPs are needed is in the primary structure of airplanes. In the Airbus A350XWB and the Boeing 787, the fuselage and wings are mostly made of carbon fiber composites. In total, the amount of composites in these airplanes is more than 50% of total weight [1]. Nevertheless, interlaminar failure is still a challenging problem. To improve the interlaminar-fracture toughness and the damage tolerance of the fiber-reinforced composites, efforts have been made to optimize the material toughness. Addressing the reinforcing fibers, there is the possibility of three-dimensional (3D) fiber reinforcement (stitching, Z-pinning or 3D preforms) [2] or surface modification of the fibers [3]. Other approaches that aim to reinforce the resin rich region between the fibers are interleaving [4] or matrix toughening [5,6].

Matrix toughening can be achieved through three different groups of additives: (1) rubber (particles or liquid rubber) [7]; (2) thermoplastics (particles or fibers) [8]; and (3) inorganic particles [9,10]. The first two methods can effectively improve the resin toughness, but suffer from a lowered elastic modulus and glass transition temperature. In contrast, inorganic particles can improve fracture toughness

without the deterioration of these properties [11,12]. There is special interest in (platy) inorganic nanoparticles [13] because a low filler content is needed to achieve a high surface area. It has been shown in the past that many different factors influence the toughening of neat resin. The most important ones are the size of particles, the aspect ratio, the compatibility of the filler and the matrix, the dispersion quality and the orientation of particles [14,15]. In earlier work we have shown that a high particle diameter and aspect ratio are beneficial for a number of toughening mechanisms [11,16]. Dispersion quality is also an important factor for maximizing the influence of the inorganic nanofiller [17,18]. Based on these parameters, several toughening mechanisms have been suggested [19–21]. Inorganic particles lead to interactions like crack deflection [22], crack pinning [23–26], crack tip bifurcation [27], microcracking [28] and matrix deformation [29]. These mechanisms are significantly increased when the particles are larger than the crack-tip-opening displacement of the propagating crack. This has been worked out by Kothmann, Ziadeh et al. with large diameter synthetic clay particles with a lateral dimension of $> 1 \mu\text{m}$ [15,30]. In sum, much research has shown that the incorporation of inorganic particles, especially layered silicates, is a successful method for resin toughening with basically clear toughening mechanisms.

As a consequence, layered silicates were also used with the intention to improve the interlaminar-fracture toughness of fiber-reinforced composites by matrix toughening. In contrast to neat resin, the mechanisms are more complicated due to the anisotropic material properties and the geometrical restriction of plastic deformation and crack propagation by the fibers. In general, two different loading modes are investigated, the opening mode I and the shear loading mode II. Both are illustrated in Figure 1.

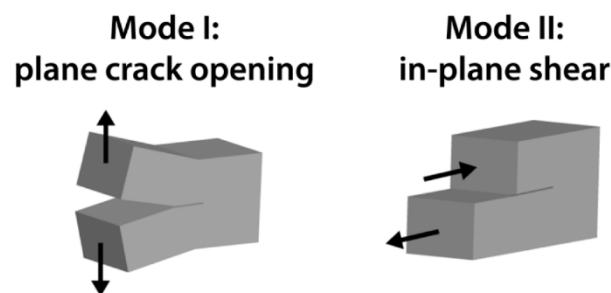


Figure 1. Different loading modes of fracture mechanics.

In the case of the mode I load, there is some research stating that fracture toughness—given by the value of energy release rate G_{Ic} —increases through adding natural clay to the epoxy matrix of fiber composites [27,31]. The authors explain that toughening mechanisms are similar to those in resins, for example crack pinning or crack-tip bifurcation. In contrast to the improvement of fracture toughness in neat resin, the improvement of interlaminar-fracture toughness in laminates is in general lower, as can be nicely seen in the reviews of Liu [6] or Tang [32]. As a possible reason for that behavior, a limitation of plastic deformation by the reinforcing fibers is given [6,33]. There are also publications stating that the addition of layered silicates decreases the energy release rate G_{Ic} [33–36]. Important factors that are discussed in this context are filtering effects leading to a high local clay concentration in the resin rich layer. Therefore, the dispersion quality is low, and agglomerates act as defects rather than tougheners. This idea has been approved by Phonthammachai et al., who have investigated the influence of surface modification of natural clay on G_{Ic} [37]. They have shown that the silanization of clays leads to a better compatibility to the epoxy and better dispersion. This results in an increase of G_{Ic} with modified clay, while unmodified clay causes a decrease of G_{Ic} . Subramaniyan et al. add the orientation and the alignment of particles between the plies as possible reasons for nanocracks because the interface represents easy pathways for crack propagation [34].

The influence of clay on the mode II fracture toughness is not related to the behavior under the mode I load. Quaresimin et al. show a clear increase of G_{IIc} by the addition of clay, while G_{Ic} is

decreasing [33]. On the other hand, Subramaniyan et al. show a decrease in both G_{Ic} and G_{IIc} [34]. The differences can be explained by the change of fracture mechanism. While the crack is propagating more or less in one plane in mode I and is just deflected by particles, there is a special mechanism in mode II, which is illustrated in Figure 2. The external shear forces cause tensile stresses within the resin rich regions between the fibers. Microcracks are formed and grow until the coalescence of the cracks leads to a catastrophic failure. The formed structures are called hackles [38]. Subramaniyan et al. mention that the orientation of particles or a decrease of fiber–matrix adhesion through the clay could be the reason for the decrease of G_{IIc} [34]. But in general, there is low information in the literature about the influence of clay on G_{IIc} and the fracture mechanisms of CFRP.

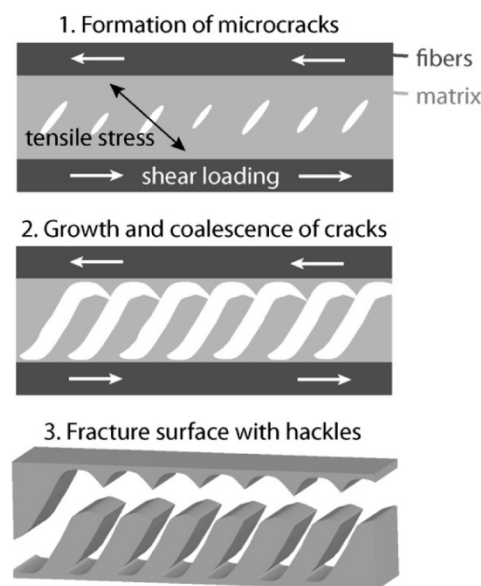


Figure 2. Fracture mechanism in fiber-reinforced composites under mode II loading: hackling.

For both G_{Ic} and G_{IIc} there are additional factors that have to be considered when comparing the results of different publications. First, the fiber types differ. Besides carbon fibers, glass fibers are assessed in some publications. Further, for same fiber type, surface modifications can seriously change the fiber–matrix adhesion, and therefore the overall fracture behavior of the fiber-reinforced composites. An example is given by Quaresimin et al. [36]. They could not detect a significant influence of clay on the energy release rate in laminates, while a toughening effect was seen in neat resin. The reason was found in a very low fiber–matrix adhesion that led to early failure, before the toughening effects of clay were observed. Furthermore, the architecture of fibers varies between unidirectional (UD) and bidirectional (woven) reinforcements. While UD reinforcement enables fiber bridging during mode I testing, this effect is less pronounced with bidirectional reinforcement. The fiber volume content additionally influences the effects of fillers on interlaminar-fracture toughness. While Siddiqui et al. more than doubled G_{Ic} with the addition of up to 7 wt % of clay in a laminate with 20% fiber volume content [27], the improvement was much lower in materials with higher fiber volume content from 50–70% [31,34,37]. This is because of a higher restriction of toughening effects and plastic deformation with higher fiber content. Other factors that influence the interlaminar-fracture toughness in fiber-reinforced composites are the resin system, processing method and conditions or specimen geometry [39].

This shows that a variety of factors influence the interlaminar-fracture toughness. Therefore, it is important to investigate single effects to gain deeper understanding of the overall system step by step. In this work, the influence of two different layered silicates on G_{Ic} and G_{IIc} of unidirectional reinforced CFRP are investigated. The fillers are a natural MMT with an average lateral extension of 400 nm and

a synthetical K-Hect with an average lateral extension of 6 μm . Therefore, the main focus of this study lies in the effect of particle size on the interlaminar-fracture toughness and the mechanisms of fracture.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Sample Preparation

The used resin diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) DER 331 was obtained from Olin (Clayton, MO, USA) and the hardener 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (4,4'-DDS) Aradur 9664-1 from Huntsman (The Woodlands, TX, USA).

The organic modifier was synthesized by mixing 10,000 g of triphenylphosphine (38 mmol) from Alfa Aesar (Haverhill, MA, USA) and 11.826 g of N-(6-bromohexyl) phthalimide (38 mmol) from TCI (Tokyo, Japan) with 500 mL of toluene from Merck (Darmstadt, Germany) and refluxing the solution for 2 days. The solvent was then removed by distillation and the crude product purified by crystallization from acetone (Merck). (Yield: 87%) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.84 (d, 4H); 7.35 (m, 15H); 3.57 (t, 2H); 2.46 (m, 2H); 1.70 (m, 2H); 1.29 (m, 6H).

Two different clays were used. The synthetic sodium fluorohectorite with the chemical formula $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ and a cation exchange capacity of 110 meq/100 g was synthesized through melt synthesis according to a published procedure [40]. Therefore, a synthetic glass precursor ($\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}$) and a mixture of magnesium oxide and silicon dioxide as well as magnesium fluoride were heated in an open glassy carbon crucible up to 1265 $^\circ\text{C}$ and quenched after reaction. In order to increase the aspect ratio of the tactoids, the Na^+ interlayer ions of the pristine material were exchanged for Mg^{2+} to create a more shear-labile state by increased swelling. This material was then applied to shear forces in a stirred media mill to end up with a tuned aspect ratio of roughly 500 and an average lateral extension of 6 μm . Subsequently, another cation exchange for K^+ lead to a shear-stiff nano mica (K-Hect) with no intracrystalline reactivity [41–43]. Hydrophilic bentonite (Montmorillonit clay, MMT) from Merck with an average lateral extension of 400 nm was used as commercial benchmark material. Both nanofillers were organically modified with the same synthesized phosphonium cation to ensure a good compatibility with the resin matrix. The phosphonium bromide dissolved in ethanol (1 mg/mL) was added to a 1 wt % suspension of the respective nanofiller in a ratio determined by streaming potential measurements (Stabisizer®, Particle Metrix GmbH, Inning am Ammersee, Germany). The organoclays were washed with both ethanol and water by centrifugation. A flaky filler material was obtained by freeze-drying a suspension in water with 1 wt % solid content.

The resin was mixed with clay to obtain a masterbatch with 9 wt % clay content. This mixture was treated in a three-roll mill (EXAKT 80, EXAKT Advanced Technologies, Norderstedt, Germany) to disperse the particles homogenously without the addition of solvents. The masterbatch was then diluted with further neat resin to get suspensions with contents of a layered silicate of 1, 2, 3, 6 and 9 wt % for epoxy-clay-nanocomposites and 2, 4 and 6 wt % for CFRP, respectively. They were heated up to 110 $^\circ\text{C}$, and 4,4'-DDS hardener was added stoichiometrically in respect to the resin content, and the mixture was stirred for 20 minutes. The suspensions were directly used for the production of resin plates or frozen for later use in prepreg production. For resin plates, the suspensions were degassed under vacuum for 10 minutes and subsequently cured in an aluminum mold for 2 h at 140 $^\circ\text{C}$ and 2 h at 200 $^\circ\text{C}$. Afterwards, a diamond blade saw was used to fabricate samples for mechanical characterization.

For laminate production, the prepared resin solutions were heated to 40 $^\circ\text{C}$ before processing on a prepreg line. A resin film was built on a silicone carrier paper. The high tensile carbon fiber HTS 40 (12 K) from TohoTenax/Teijin (Chiyoda, Japan) was used for fiber reinforcement. The fibers were impregnated with the resin using a calender to produce a prepreg with a width of 20 cm and an aerial weight of $136 \pm 2 \text{ g/m}^2$. Prepregs were cut into pieces and 36 layers were stacked by hand lamination to a unidirectional (UD) laminate. A teflon film was inserted between the two center layers to act as crack initiator for mechanical testing. This laminate was cured in an autoclave process with the following

temperature profile: 0.5 h 80 °C, 0.5 h 100 °C, 1.5 h 120 °C, and 2 h 180 °C. Again, a diamond blade saw was used to fabricate samples for different characterization methods.

2.2. Characterization

The filler and the fiber content of all samples were determined via thermogravimetric analysis (TGA) using a TG 209 F1 Libra (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Germany). The nanocomposites were heated up to 1000 °C under synthetic air flow with a heating rate of 10 °C/min. The CFRPs were first dried at 120 °C for 2 h, then heated up to 450 °C (isotherm of 4.5 h) to determine the fiber content, and afterwards heated up to 1000 °C to determine the remaining clay content.

The fracture toughness of nanocomposites was determined according to ISO 13586 at a universal testing machine (Zwick Z2.5, ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, Germany). Compact tension (CT) specimens were used. A sharp crack was initiated by tapping a razorblade into the machined V-notch. Figure 3 displays the specimen's dimensions. The stress intensity factor K_{Ic} and energy release rate G_{Ic} were evaluated by the following equations.

$$K_{Ic} = \frac{F_{max}}{d \cdot \sqrt{w}} \cdot f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (1)$$

where F_{max} is the maximum force required for crack propagation, d the thickness of the specimen, a is the initial crack length, w the specimen width, and $f(a/w)$ is a geometrical term defined in ISO 13586.

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad (2)$$

where E is the Young's modulus. The values were calculated as an average of at least five samples for each material.

Prior to the mechanical characterization of the laminates, ultrasonic tests were performed in order to ensure that the quality of the laminates was good. The interlaminar-fracture toughness of CFRPs was tested in mode I (G_{Ic}) according to DIN EN 6033 with a double-cantilever beam (DCB) as well as in mode II (G_{IIc}) according to DIN EN 6034 with an end-notched-flexure (ENF) test. The specimens are shown in Figure 3. In both cases at least five samples were tested for each material. Therefore, laminates were cut in fiber direction into samples that were 25 mm wide and 250 mm long with a thickness of 3 mm. A teflon film inserted in the middle layer during hand lay-up served as the initial crack. Two aluminum blocks were glued onto the edges of the DCB. The blocks were used to apply a tensile load that opened the sample. The measured value was the energy release rate G_{Ic} , which was calculated by Equation (3):

$$G_{Ic} = \frac{A}{a \cdot w} \quad (3)$$

where A is the energy to achieve the total propagated crack length, a is the propagated crack length, and w is the width of the specimen.

Afterwards, the DCB sample was cut to get a new initial crack length of 40 mm. This sample was used for the determination of the energy release rate G_{IIc} . The setup of a three-point bending test with a distance between supports of 100 mm was used to apply shear forces in the cracked laminate. G_{IIc} was calculated by Equation (4):

$$G_{IIc} = \frac{9 \cdot P \cdot a^2 \cdot d \cdot 1000}{2 \cdot w (1/4 \cdot L^3 + 3a^3)} \quad (4)$$

where d is the crosshead displacement at crack delamination onset, P is the critical load to start the crack, a is the initial crack length, w is the width of the specimen, and L is the span length.

An optical analysis of the fracture surface of resin and CFRP with and without layered silicates was carried out using scanning electron microscopy (SEM; Zeiss 1530 FESEM).

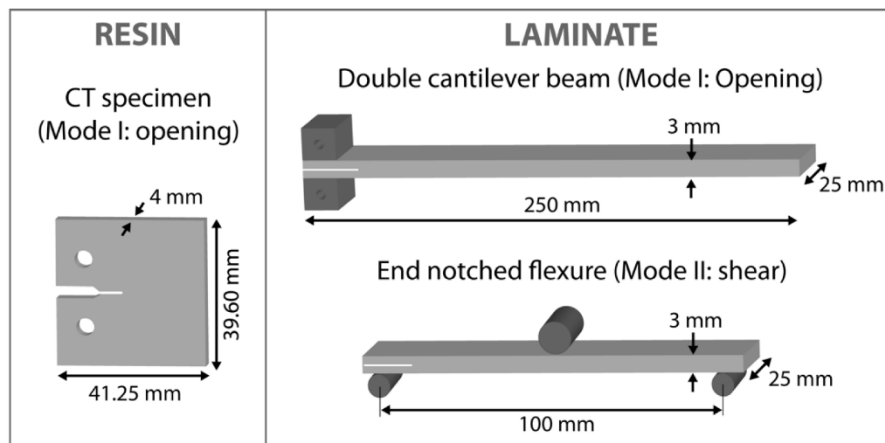


Figure 3. Geometries of specimen for evaluation of fracture toughness in resin and laminates.

3. Results and Discussion

3.1. Filler and Fiber Contents

Thermogravimetric analysis was used to determine the filler and fiber contents. Figure 4 shows representative curves for the evaluation of layered silicate content in neat resin (left) as well as the evaluation of layered silicate and carbon fiber content in laminates (right). The filler weight content can be determined at the plateau at the end of the curve. In laminates, two plateaus were detected. In the region of the first one, resin was decomposed and the left mass represented the combination of fibers and fillers. After further heating, fibers were also decomposed, so that only the layered silicates were left. By means of material densities (resin+hardener: 1.19 g/cm³, carbon fibers: 1.77 g/cm³ and layered silicates: 2.7 g/cm³), the filler volume content and fiber volume content were calculated. In resin, the maximum MMT and K-Hect content were 2.2 vol % 2.5 vol %, respectively. The laminates showed a fiber volume content of 52 ± 3 vol %. Therefore, the overall filler contents in laminates with maximum 1.0 vol % MMT and 1.1 vol % K-Hect were roughly half the values in resin.

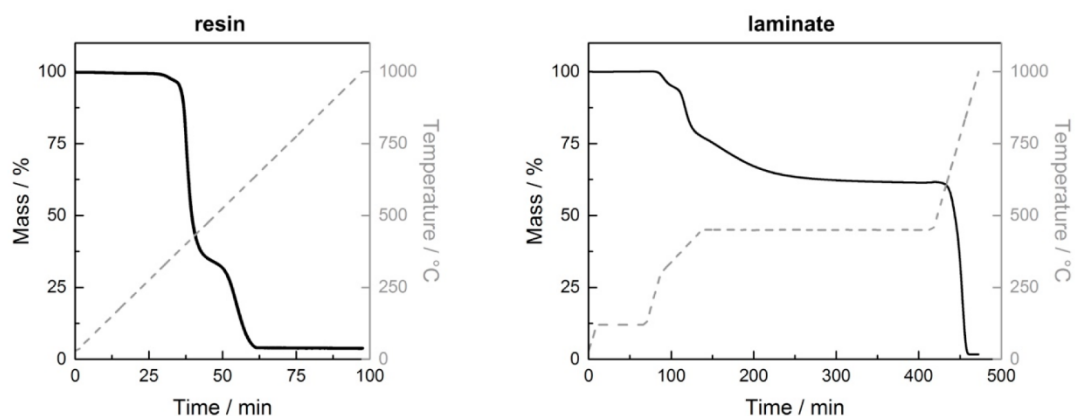


Figure 4. Representative curves of thermogravimetric analysis of resin (left) and laminate (right) for illustration of evaluation of filler and fiber content (here: samples with 6 wt % of K-Hect in neat resin).

3.2. Properties of Epoxy-Clay-Nanocomposites

The incorporation of clay into epoxy resin results in an increase in the dissipated fracture energy (Figure 5). The increase of the energy release rate was almost linear for K-Hect and led to a maximum increase of 229% from 93 J/m² in neat resin to 305 J/m² in nanocomposite with 2.5 vol % of K-Hect.

There was a lower increase with MMT up to a filler content of 1.6 vol % to a maximum increase of 87%. Further increase of MMT content could not improve the fracture toughness but led to a severe decrease in G_{Ic} .

SEM images help to obtain more insight into fracture mechanisms (Figure 6). The neat resin showed a smooth fracture surface and no plastic deformation, indicating brittle fracture behavior and low energy release rate G_{Ic} . Samples with MMT as well as K-Hect particles had an increased roughness. The larger surface area correlated with an increase of the energy release rate G_{Ic} with increasing clay content (Figure 5). The increase in G_{Ic} was based on an elongation of crack path initiated by both MMT and K-Hect particles. The MMT particles had a relatively low size of 400 nm. As stated by Kothmann et al. [15], these particles are smaller than the plastic zone that has a diameter in the range of 2 μm for the used DGEBA-44'-DDS system. Therefore, the crack path will not be changed seriously. The increase of the fracture toughness and the roughness of the surface will mainly be caused by particle debonding and the formation of voids. As can be seen in Figure 6, the particles were not fully dispersed, but agglomerates can be found. These agglomerates increased with higher particle content. Large agglomerates in the region of crack path can act as defects, which leads to a decreased fracture toughness. As the agglomerates were not spread uniformly in the samples, the standard deviation was very high for 2.2 vol % of MMT. Similar limitation of the increase in fracture toughness with higher filler content can be found in other clay toughened systems [14]. For the samples with K-Hect, this limitation cannot be seen up to the maximum content of 2.5 vol %. As can be seen in Figure 6, the platelets were homogenously distributed and did not build agglomerates. The reason for this observation can be a more homogenous surface modification of K-Hect due to the homogenous charge distribution of the synthetical layered silicate. Additionally, shear forces in the three-roll mill will more likely separate larger particles. The roughness of the surface of K-Hect toughened resin was much higher than with MMT due to additional toughening mechanisms. With 6 μm , the particles were larger than the plastic zone and could effectively elongate the crack path by crack deflection. Crack bridging and platelet pullout further increased the dissipated energy during crack propagation. In summary, the large K-Hect particles provided more toughening mechanisms and therefore higher fracture toughness. This is in accordance with former investigations [15].

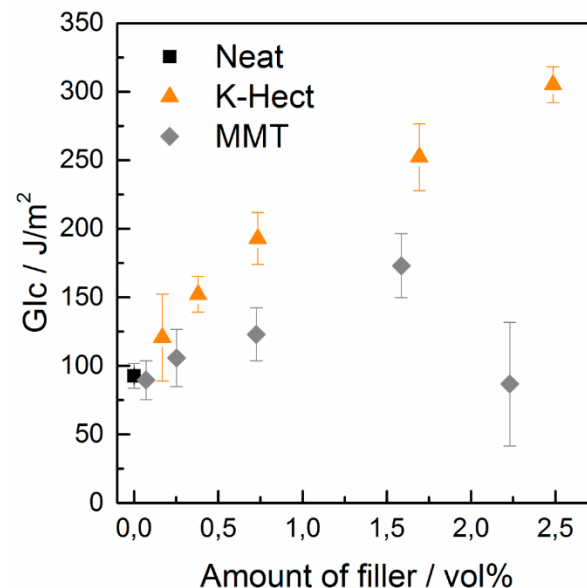


Figure 5. Energy release rate of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) nanocomposites with different amounts of montmorillonite (MMT) or K-Hect.

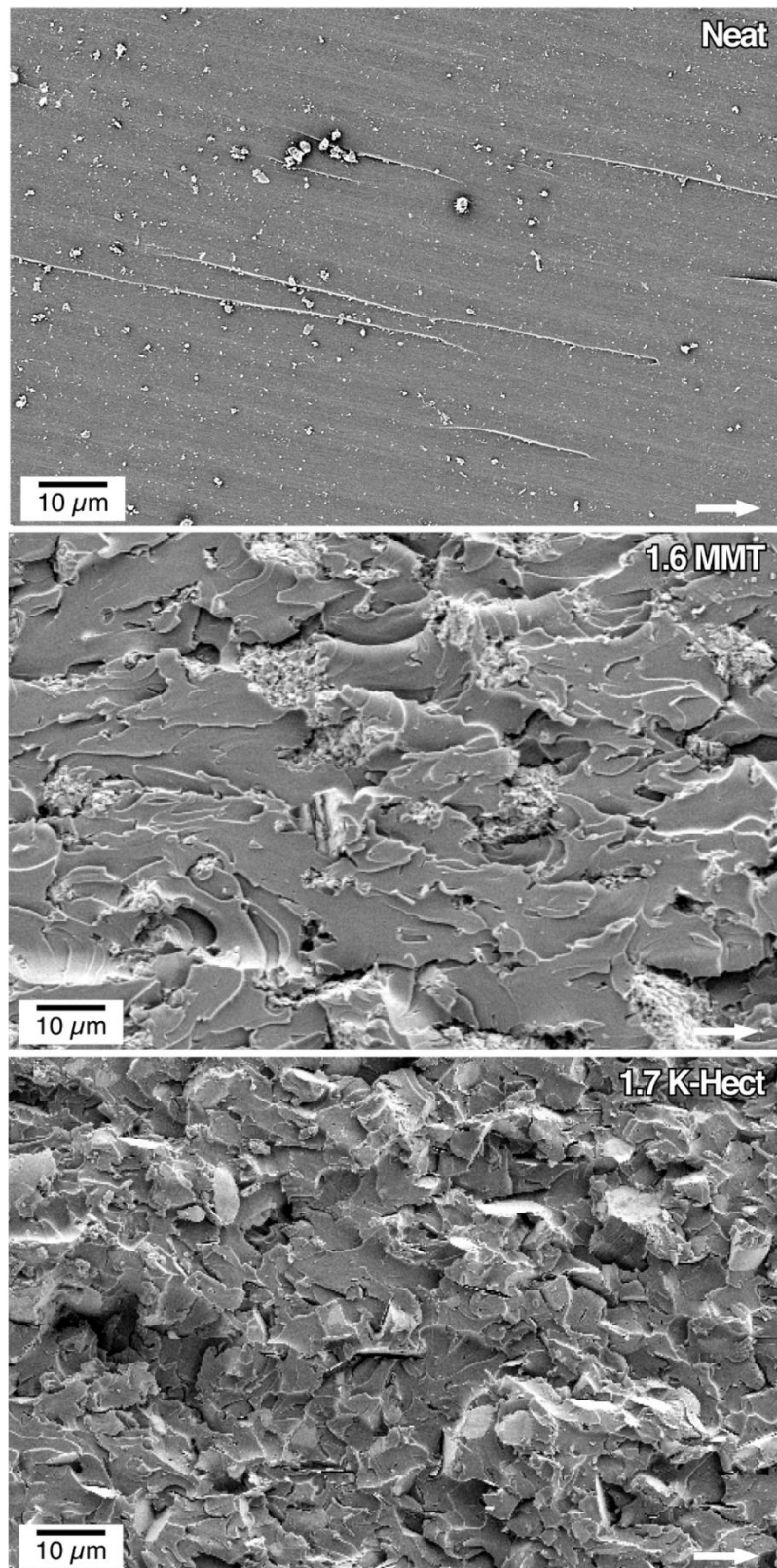


Figure 6. SEM pictures of the fracture surface of compact tension samples (filler content in vol % is given in the pictures). The white arrow shows the direction of crack propagation.

3.3. Properties of CFRP

After proving that natural as well as synthetic clay particles were suitable for toughening epoxy resins, the resin-clay-suspensions were used as matrix in CFRP. It should be investigated whether the high increase in fracture toughness can also be seen in laminates. As shown in Figure 7, for the CFRP with K-Hect particles, the energy release rate G_{Ic} increased by 35% up to a clay content of 0.6 vol %. With a higher amount of K-Hect, G_{Ic} decreased again. A similar trend was detected for the laminates with an MMT toughened matrix, but with a lower increase of G_{Ic} than for K-Hect. The fracture mechanisms shown by the SEM pictures in Figure 8 are comparable with the observations of the corresponding resin samples. The one without clay shows a brittle fracture behavior with only little shear yielding on a quite smooth fracture surface. The clay particles led to an elongation of the crack propagation path and therefore to an increase in fracture energy. While the fracture of CFRP happened more or less in one plane with MMT particles, the large K-Hect particles were able to initiate crack deflection into different crack planes. Additionally, K-Hect causes toughening by particle pull-out.

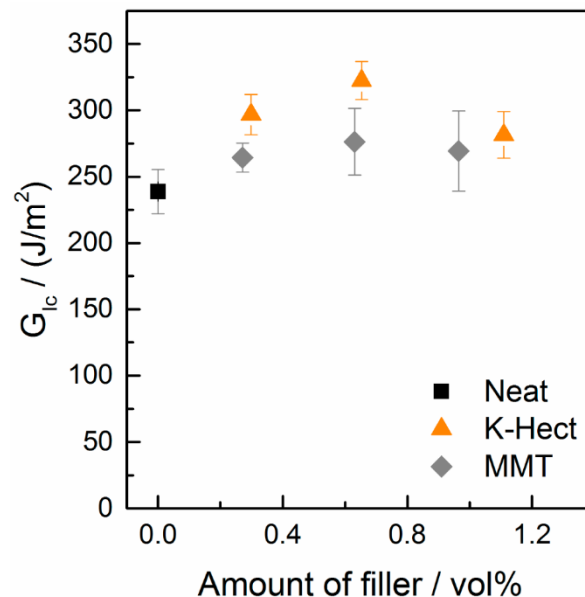


Figure 7. Energy release rate of mode I of laminates with different amounts of MMT or K-Hect.

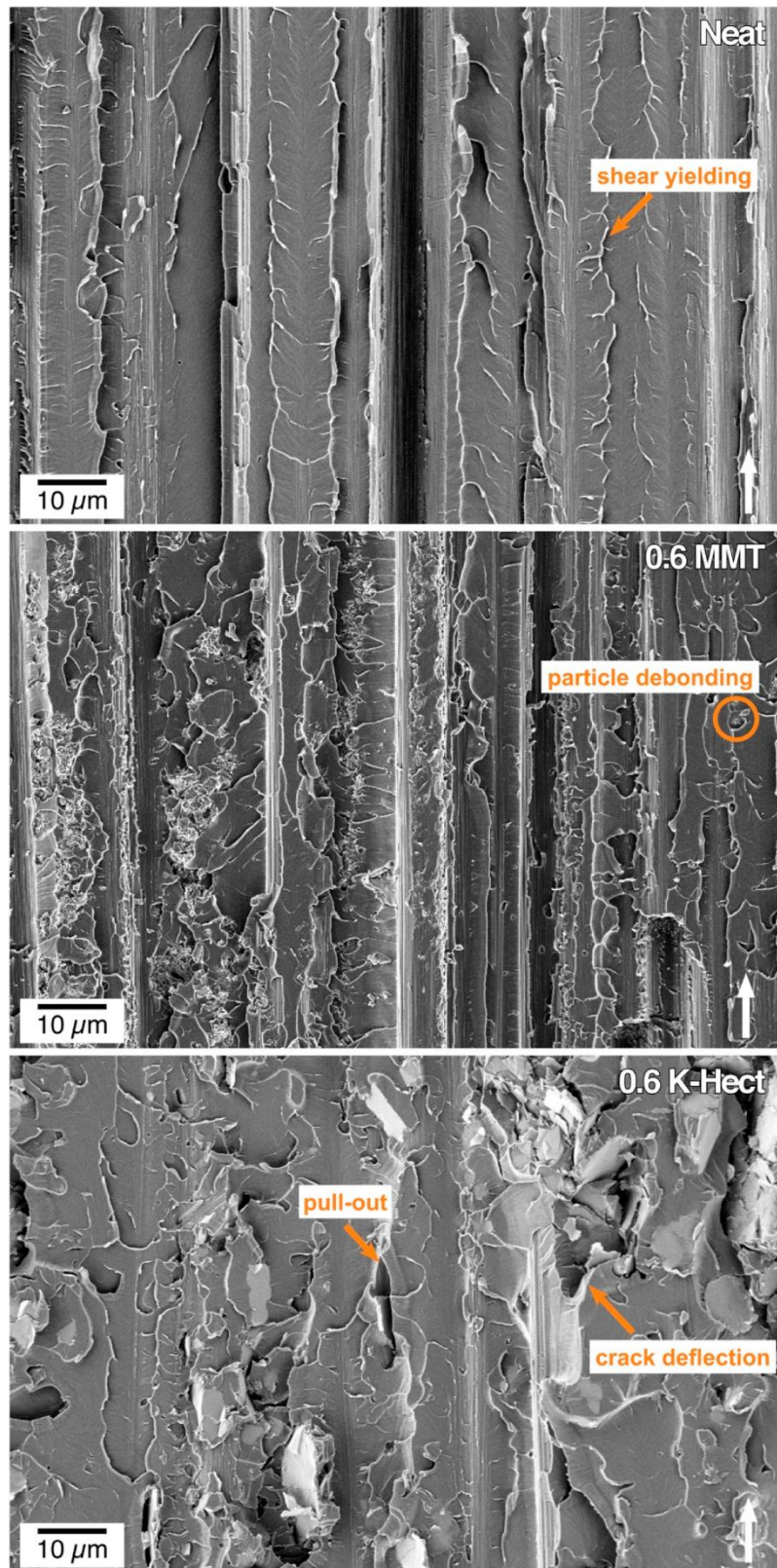


Figure 8. SEM pictures of fracture surface of double cantilever beam samples (filler content in vol % is given in pictures). The white arrow shows the direction of crack propagation.

In accordance with the literature [6,32], a limitation of toughness improvement in CFRP in comparison to neat resin can be detected for both MMT and K-Hect particles at higher filler contents. Even if the increase in energy release rate of resin, given by Equation (5), almost reached a factor of 3, the improvement in CFRP, given by Equation (6), does not exceed a factor of 1.5 (Figure 9):

$$I_R = \frac{G_{Ic} \text{ of resin with layered silicates}}{G_{Ic} \text{ of neat resin}} \quad (5)$$

$$I_C = \frac{G_{Ic} \text{ of laminate with layered silicates}}{G_{Ic} \text{ of laminate without layered silicates}} \quad (6)$$

A possible reason for this behavior is the limitation of the extension of the plastic zone size in fiber composites. In the case of the resin specimens, an increase in the clay content leads to an increase in the plastic zone size. This corresponds directly to a higher fracture toughness of the resin. In contrast, the size of the plastic zone in laminates is limited by the fiber distance. An increase of particle content only increases the interlaminar toughness as long as the size of the plastic zone is smaller than the fiber distance. An I_R in the range from 1.0 to 1.5 can also be seen in research of Becker et al. [31], who investigated a material similar to the material in this study (UD carbon-fiber reinforced, fiber volume content of 49%, up to 7.5% organoclay). Significantly higher I_R could only be reached by Siddiqui et al. [27], but their material only had a fiber volume content of 20%. Therefore, the elongation of the crack propagation path is barely restricted by fibers.

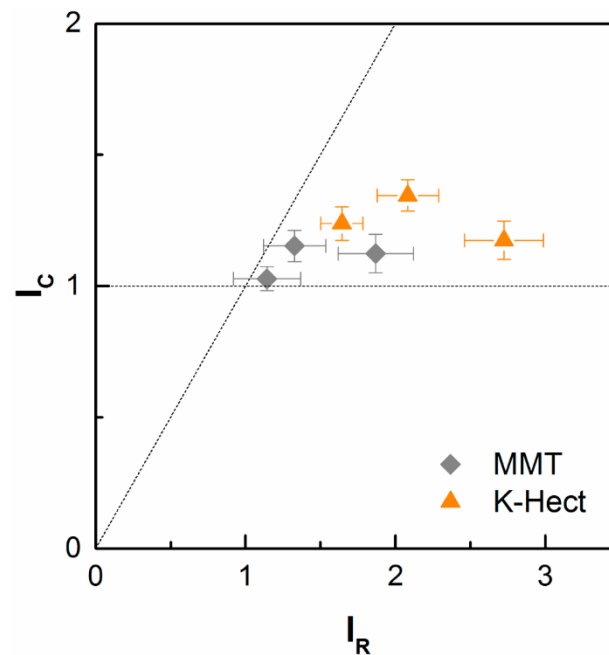


Figure 9. Comparison of improvement of fracture toughness by layered silicates in neat resin (I_R) and composites (I_C).

For G_{IIc} , a significantly different behavior from G_{Ic} was detected (Figure 10). While the energy release rate increased by up to 43% with increasing MMT content, it decreased with growing K-Hect content. The combination of increasing values of G_{Ic} and G_{IIc} for MMT-reinforced composites is in contrast to literature, where at least one of both values decreases through addition of layered silicates [33,34]. It is also remarkable that there were major differences in mode II behavior with the two different layered silicates, while similar trends were detected in mode I behavior. The results of the mode I testing were based on the different fracture and toughening mechanisms mentioned before. As hackling is the dominating mechanism of the mode II fracture behavior, the hackle structures are

discussed in detail in Figure 11. The orange marks show the regions where hackling structures could successfully be built up. A large hackling area is a sign of high G_{IIc} value. The fracture surface of the sample without layered silicates looks quite homogenous with regular hackle structures with an average width of 4.4 μm . The area covered with hackles was calculated from the SEM image to 28%. The image with MMT shows an area of hackling in the same magnitude (21%), but the width of the hackles of 6.5 μm is slightly higher. It can be concluded, that the MMT particles are placed inside the hackles and therefore reinforce these structures. This results in an increase of G_{IIc} . In contrast, there was only a small area of 4%, where hackling was visible with K-Hect. The SEM picture also illustrates the reason for the low hackling amount. The areas marked in green are K-Hect particles that are oriented parallel to the fiber plies, and, therefore, exactly in the plane of crack propagation. This leads to an easier crack propagation along the particles and to areas where no hackling can occur, because the large layered silicates would hinder that. By these observations it can be concluded that there is a critical upper size for particles to “fit” into the hackling structures and reinforce them. As the average size of the hackling zones without particles is 4.4 μm , the small MMT particles with 400 nm can arrange within the zone, while K-Hect with 6 μm is too large.

The reason for the orientation of particles can be explained with the help of Figure 12. This microscopy picture shows a cutoff of the cross-section of the laminate with 0.6 vol % of K-Hect. It can be seen that there are regions of tightly packed fiber bundles where K-Hect particles cannot be found because of their large size. They only occur in regions with a low amount of fibers. It can be concluded that these particles will not penetrate fiber bundles during prepreg production. Therefore, a high amount of particles will stay at the bottom of the prepreg below the fibers (because fibers are introduced from above). Also, during the autoclave process, the large K-Hect will remain between the fiber plies. Therefore, the actual particle concentration in this section was higher than expected. This may also be the reason for the decrease of G_{Ic} with an actually low amount of 1.1 vol % K-Hect, as in reality a very high number of particles hinder plastic deformation in a small resin rich zone. Another aspect that should be mentioned is the influence of fiber bridging. Extensive fiber bridging can increase the energy release rate G_{Ic} . As shown in Figure 11, K-Hect is oriented between fiber layers. Therefore, fiber bridging is reduced, which leads to a decrease of G_{Ic} . In summary, it can be said that the orientation of the K-Hect particles influences both G_{Ic} and G_{IIc} , but is much more critical for mode II loading. MMT particles are much smaller than K-Hect, and, therefore, can be homogeneously distributed between the fibers. For this reason, shear stress in mode II loading can homogeneously be distributed and hackling structures can effectively be reinforced.

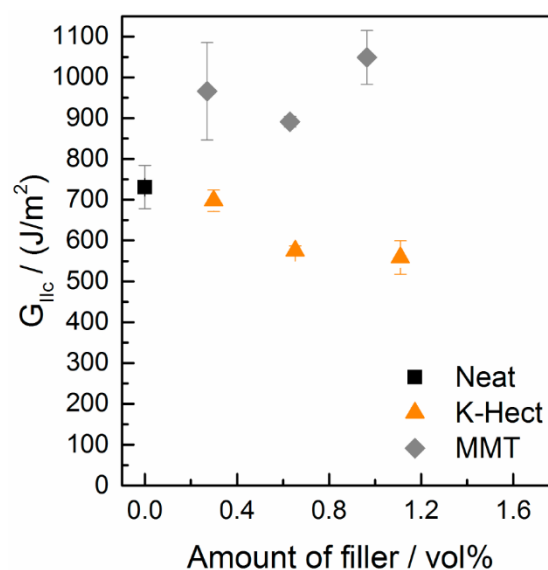


Figure 10. Energy release rate of mode II of laminates with different amounts of MMT or K-Hect.

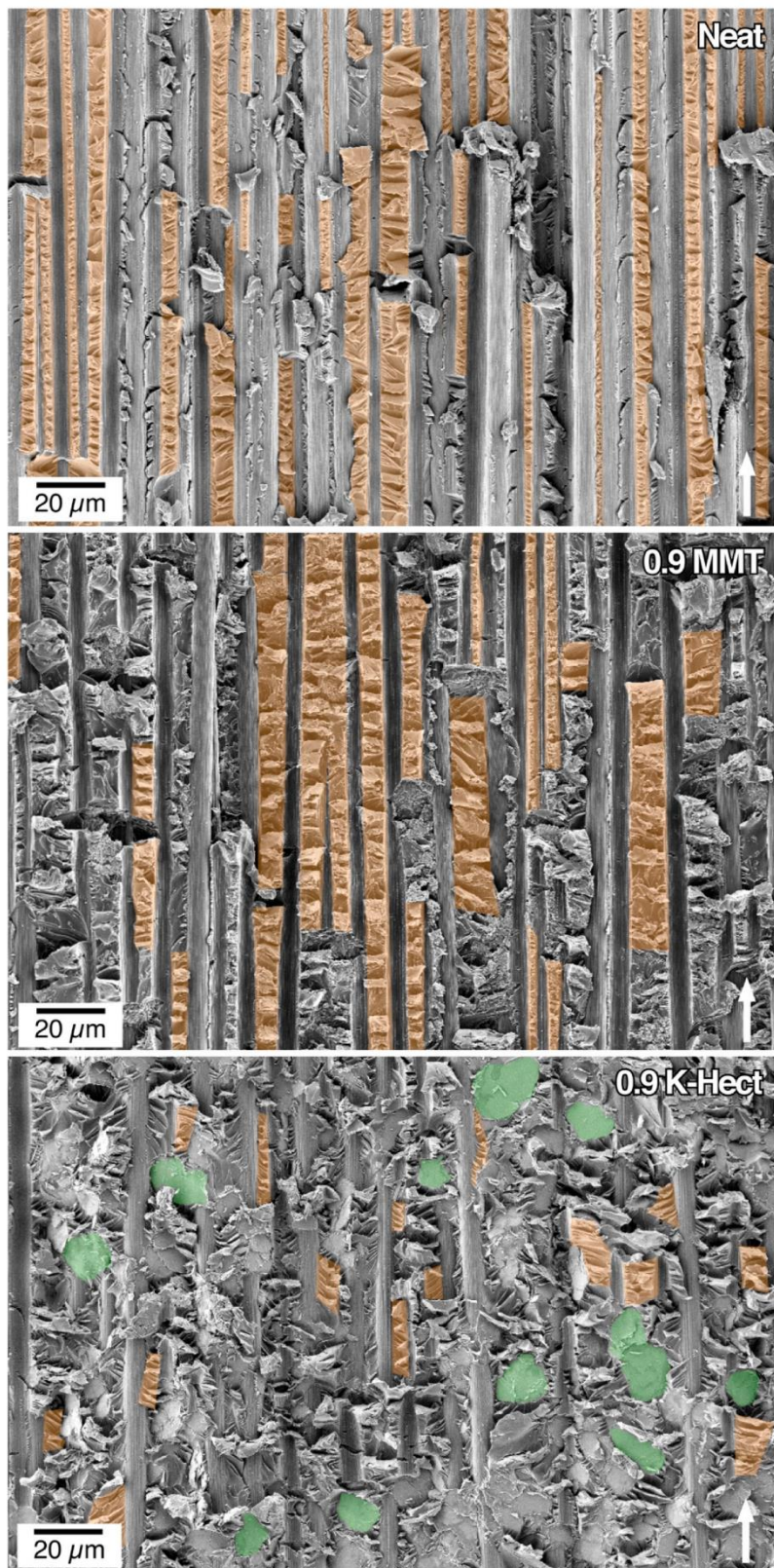


Figure 11. SEM pictures of fracture surface of end-notched-flexure samples (filler content in vol % is given in pictures). The white arrow shows the direction of crack propagation. Orange: hackling regions, green: K-Hect particles.

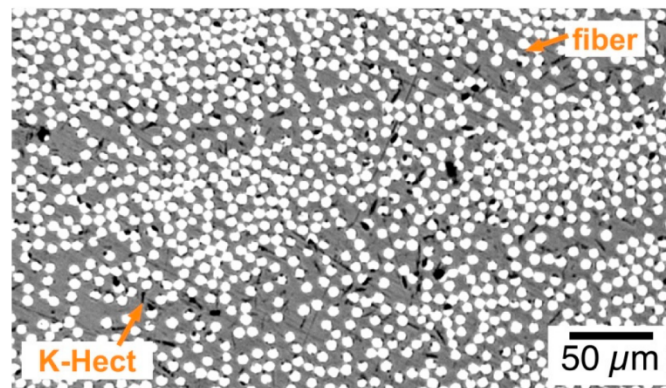


Figure 12. Microscopic picture of a cross-section of laminate with 0.6 vol % K-Hect. White: fibers; black: layered silicates; grey: epoxy matrix.

4. Conclusions

This work has investigated the influence of layered silicates on the interlaminar-fracture toughness of carbon-fiber-reinforced epoxies and especially the influence of particle size. Therefore, a synthetic layered silicate with a lateral extension of 6 μm and a natural MMT with a lateral extension of 400 nm were used.

It was shown that both particle types led to an improvement of G_{Ic} . This was more pronounced for K-Hect, because additional toughening mechanisms like crack bridging, particle pull-out or crack deflection are enabled by large particle sizes. On the other hand, G_{IIc} can only be improved with MMT, whereas for K-Hect a decrease was seen. The reasons for these results are the differences in the position and orientation of particles within the laminate. MMT is small enough to penetrate fiber bundles and fit into hackling structures. Therefore, a homogenous stress distribution and a reinforcement of the hackling structures cause an increase in G_{IIc} . In contrast, the K-Hect particles accumulate between the fiber(s) plies because their large size prohibits movements through the fiber bundles. Additionally, there is an orientation of the particles parallel to the fibers. While toughening mechanisms are still active under mode II loading, hackling is hindered in mode II, leading to a decrease of G_{IIc} .

In conclusion, the study has shown that the larger particles are favorable for mode I fracture behavior, while the smaller particles show better performance in mode II. As there was a quite large difference between the sizes of both particle groups, it would be interesting to investigate the influence of particles with sizes in between the two types of this study. They could provide the possibility to combine the pronounced toughening mechanisms in mode I with an efficient interplay with hackling structures in mode II.

Author Contributions: Conceptualization, investigation and writing—original draft preparation J.H. and R.K.; resources, project administration and supervision J.B., V.A.; validation, writing—review and editing, J.H., R.K., J.B., V.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Collaborative Research Center 840 (SFB 840) of the German Research Foundation. Open-access charges were funded by the German Research Foundation (DFG) and the University of Bayreuth in the funding program Open-Access Publishing.

Acknowledgments: This work was funded by the Collaborative Research Center (SFB) 840. We appreciate the support of the Keylab for Optical and Electron Microscopy of the Bavarian Polymer Institute (BPI). The authors thank Annika Pfaffenberger for the electron microscopy measurements.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Soutis, C. Aerospace engineering requirements in building with composites. In *Polymer Composites in the Aerospace Industry*; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 3–22.
2. Fishpool, D.T.; Rezai, A.; Baker, D.; Ogin, S.; A Smith, P. Interlaminar toughness characterisation of 3D woven carbon fibre composites. *Plast. Rubber Compos.* **2013**, *42*, 108–114. [\[CrossRef\]](#)
3. Qin, W.; Chen, C.; Zhou, J.; Meng, J. Synergistic Effects of Graphene/Carbon Nanotubes Hybrid Coating on the Interfacial and Mechanical Properties of Fiber Composites. *Materials* **2020**, *13*, 1457. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
4. Ramirez, V.A.; Hogg, P.J.; Sampson, W. The influence of the nonwoven veil architectures on interlaminar fracture toughness of interleaved composites. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *110*, 103–110. [\[CrossRef\]](#)
5. Shivakumar, K.N.; Panduranga, R.; Sharpe, M. Interleaved Polymer Matrix Composites-A Review. In Proceedings of the 54th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference; American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA), Boston, MA, USA, 8–11 April 2013.
6. Liu, K.; Macosko, C.W. Can nanoparticle toughen fiber-reinforced thermosetting polymers? *J. Mater. Sci.* **2018**, *54*, 4471–4483. [\[CrossRef\]](#)
7. Bagheri, R.; Marouf, B.T.; Pearson, R.A. Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review. *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 201–225. [\[CrossRef\]](#)
8. Chen, L.; Wu, L.; Jiang, Q.; Tian, D.; Zhong, Z.; Wang, Y.; Fu, H.-J. Improving Interlaminar Fracture Toughness and Impact Performance of Carbon Fiber/Epoxy Laminated Composite by Using Thermoplastic Fibers. *Molecules* **2019**, *24*, 3367. [\[CrossRef\]](#)
9. Becker, O.; Varley, R.J.; Simon, G.P. Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins. *Polymer* **2002**, *43*, 4365–4373. [\[CrossRef\]](#)
10. Domun, N.; Paton, K.R.; Hadavinia, H.; Sainsbury, T.; Zhang, T.; Mohamud, H. Enhancement of Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Combining Nanotubes and Nanosheets as Fillers. *Materials* **2017**, *10*, 1179. [\[CrossRef\]](#)
11. Kothmann, M.H.; Bakis, G.; Zeiler, R.; Ziadeh, M.; Breu, J.; Altstädt, V. Fatigue Crack Growth Behaviour of Epoxy Nanocomposites—Influence of Particle Geometry. In *Self-Organized Morphology in Nanostructured Materials*; Springer Science and Business Media LLC: New York, NY, USA, 2017; pp. 23–32.
12. Carolan, D.; Kinloch, A.J.; Sprenger, S.; Taylor, A.C.; Ivankovic, A. Toughened carbon fibre-reinforced polymer composites with nanoparticle-modified epoxy matrices. *J. Mater. Sci.* **2016**, *52*, 1767–1788. [\[CrossRef\]](#)
13. Domun, N.; Hadavinia, H.; Sainsbury, T.; Liaghat, G.; Vahid, S.; Zhang, T. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials—A review of the current status. *Nanoscale* **2015**, *7*, 10294–10329. [\[CrossRef\]](#)
14. Kinloch, A.J.; Taylor, A.C. The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic micro and nano-composites. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 3271–3297. [\[CrossRef\]](#)
15. Kothmann, M.H.; Ziadeh, M.; Bakis, G.; de Anda, A.R.; Breu, J.; Altstädt, V. Analyzing the influence of particle size and stiffness state of the nanofiller on the mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites using a novel shear-stiff nano-mica. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 4845–4859. [\[CrossRef\]](#)
16. Bakis, G.; Kothmann, M.H.; Zeiler, R.; Brückner, A.; Ziadeh, M.; Breu, J.; Altstädt, V. Influence of size, aspect ratio and shear stiffness of nanoclays on the fatigue crack propagation behavior of their epoxy nanocomposites. *Polymer* **2018**, *158*, 372–380. [\[CrossRef\]](#)
17. Jung, A.; Peter, K.; Demco, D.E.; Jehnichen, D.; Moeller, M. Nanocomposites Based on Layered Silicates and Epoxy Resins: Measurement of Clay Dispersion and Exfoliation using TEM, Solid-State NMR, and X-ray Diffraction Methods. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 389–400. [\[CrossRef\]](#)
18. Agubra, V.A.; Owuor, P.S.; Hosur, M. Influence of Nanoclay Dispersion Methods on the Mechanical Behavior of E-Glass/Epoxy Nanocomposites. *Nanomaterials* **2013**, *3*, 550–563. [\[CrossRef\]](#)
19. Zotti, A.; Zuppolini, S.; Zarrelli, M.; Borriello, A. Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives. *Adhes. Appl. Prop.* **2016**, 237–269. [\[CrossRef\]](#)
20. Guo, Q. *Thermosets: Structure, Properties, and Applications*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2017.
21. Fischer, B.; Ziadeh, M.; Pfaff, A.; Breu, J.; Altstädt, V. Impact of large aspect ratio, shear-stiff, mica-like clay on mechanical behaviour of PMMA/clay nanocomposites. *Polymer* **2012**, *53*, 3230–3237. [\[CrossRef\]](#)

22. Montazeri, A.; Kamrava, S.; Yeganeh, M. Assessment of dominant factors affecting the fracture toughness of polymer/clay nanocomposites using finite element method. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2017**, *36*, 1545–1553. [\[CrossRef\]](#)
23. Lange, F.F. The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. *Philos. Mag.* **1970**, *22*, 0983–0992. [\[CrossRef\]](#)
24. Evans, A.G. The strength of brittle materials containing second phase dispersions. *Philos. Mag.* **1972**, *26*, 1327–1344. [\[CrossRef\]](#)
25. Green, D.; Nicholson, P.S.; Embury, J.D. Fracture of a brittle particulate composite – Part 1 Experimental Aspects. *J. Mater. Sci.* **1979**, *14*, 1413–1420. [\[CrossRef\]](#)
26. Green, D.; Nicholson, P.S.; Embury, J.D. Fracture of a brittle particulate composite – Part 2 Theoretical Aspects. *J. Mater. Sci.* **1979**, *14*, 1657–1661. [\[CrossRef\]](#)
27. Siddiqui, N.A.; Woo, R.S.; Kim, J.-K.; Leung, C.K.; Munir, A. Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2007**, *38*, 449–460. [\[CrossRef\]](#)
28. Wang, K.; Chen, L.; Wu, J.; Toh, M.L.; He, C.; Yee, A.F. Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms. *Macromolecules* **2005**, *38*, 788–800. [\[CrossRef\]](#)
29. Zerda, A.S.; Lesser, A.J. Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1137–1146. [\[CrossRef\]](#)
30. Ziadeh, M.; Fischer, B.; Schmid, J.; Altstädt, V.; Breu, J. On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica. *Polymer* **2014**, *55*, 3770–3781. [\[CrossRef\]](#)
31. Becker, O.; Varley, R.J.; Simon, G.P. Use of layered silicates to supplementarily toughen high performance epoxy-carbon fiber composites. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22*, 1411–1414. [\[CrossRef\]](#)
32. Tang, Y.; Ye, L.; Zhang, Z.; Friedrich, K. Interlaminar fracture toughness and CAI strength of fibre-reinforced composites with nanoparticles—A review. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *86*, 26–37. [\[CrossRef\]](#)
33. Quaresimin, M.; Varley, R.J. Understanding the effect of nano-modifier addition upon the properties of fibre reinforced laminates. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 718–726. [\[CrossRef\]](#)
34. Subramaniyan, A.K.; Sun, C. Interlaminar Fracture Behavior of Nanoclay Reinforced Glass Fiber Composites. *J. Compos. Mater.* **2008**, *42*, 2111–2122. [\[CrossRef\]](#)
35. Tsai, J.-L.; Wu, M.-D. Organoclay Effect on Mechanical Responses of Glass/Epoxy Nanocomposites. *J. Compos. Mater.* **2008**, *42*, 553–568. [\[CrossRef\]](#)
36. Quaresimin, M.; Salviato, M.; Zappalorto, M. Fracture and interlaminar properties of clay-modified epoxies and their glass reinforced laminates. *Eng. Fract. Mech.* **2012**, *81*, 80–93. [\[CrossRef\]](#)
37. Phonthammachai, N.; Li, X.; Wong, S.; Chia, H.; Tjiu, W.W.; He, C. Fabrication of CFRP from high performance clay/epoxy nanocomposite: Preparation conditions, thermal–mechanical properties and interlaminar fracture characteristics. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 881–887. [\[CrossRef\]](#)
38. Selzer, R.; Krey, J. Fractography of interlaminar fracture surfaces of CF/PI and CF/BMI composites. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2951–2956. [\[CrossRef\]](#)
39. Siddique, A.; Abid, S.; Shafiq, F.; Nawab, Y.; Wang, H.; Shi, B.; Saleemi, S.; Sun, B. Mode I fracture toughness of fiber-reinforced polymer composites: A review. *J. Ind. Text.* **2019**. [\[CrossRef\]](#)
40. Kalo, H.; Möller, M.W.; Ziadeh, M.; Dolejš, D.; Breu, J. Large scale melt synthesis in an open crucible of Na-fluorohectorite with superb charge homogeneity and particle size. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 39–45. [\[CrossRef\]](#)
41. Möller, M.W.; Handge, U.A.; Kunz, D.A.; Lunkenbein, T.; Altstädt, V.; Breu, J. Tailoring Shear-Stiff, Mica-like Nanoplatelets. *ACS Nano* **2010**, *4*, 717–724. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
42. Ziadeh, M.; Chwalka, B.; Kalo, H.; Schütz, M.R.; Breu, J. A simple approach for producing high aspect ratio fluorohectorite nanoplatelets utilizing a stirred media mill. *Clay Miner.* **2012**, *47*, 341–353. [\[CrossRef\]](#)
43. Ziadeh, M.; Weiss, S.; Fischer, B.; Förster, S.; Altstädt, V.; Müller, A.H.; Breu, J.; Müller, A.H.E. Towards completely miscible PMMA nanocomposites reinforced by shear-stiff, nano-mica. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *425*, 143–151. [\[CrossRef\]](#)



7. Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die mich fachlich, organisatorisch und mental während meines Studiums und vor allem während meiner Promotion unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei *Herrn Prof. Dr. Josef Breu* bedanken, der mich schon seit meinem Bachelorstudium betreut, gefördert und gefordert und so meine Ausbildung unterstützt und meinen Werdegang positiv beeinflusst hat. *Herrn Prof. Dr. Volker Altstädt* danke ich für die Einblicke in die industrielle Relevanz meiner Arbeiten; die stetige Kooperation mit seinem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe hat verdeutlicht, dass die Forschungsarbeiten durchaus von wirtschaftlichem Interesse sind. Bedanken möchte ich mich außerdem bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Anorganische Chemie 1 für die fachlichen Diskussionen, die meine Forschung immer wieder in die richtige Richtung gelenkt haben, und die angenehme Atmosphäre. Namentlich hervorheben möchte ich *Herrn Dr. Wolfgang Milius*, der für jedes Anliegen einen passenden Rat auf Lager hatte. Selber Dank gilt natürlich auch den Mitarbeitern aller anderen Lehrstühle, mit denen ich in Kontakt stand.

Für die organisatorische Unterstützung möchte ich mich bei den Sekretärinnen *Frau Petra Seidler*, *Frau Iris Raithel* und *Frau Sieglinde Hörath* bedanken. Nur durch deren Einsatz war es immer möglich, den Überblick über Formalitäten zu behalten und Veranstaltungen reibungslos zu erleben.

Ein besonders großer Dank gilt aber auch allen, die außerhalb der Universität immer zur Stelle waren, wenn ich ein Ventil brauchte oder die „*Work-Life-Balance*“ zu kippen drohte. In diesem Zusammenhang danke ich meiner Familie, meiner Lebensgefährtin *Marleen*, meinen Freunden zuhause, im „Roten Labor“ und denen, die mich seit dem ersten Semester meines Studiums begleitet haben.

Danke!

8. Erklärung des Verfassers

(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG).

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 8 Satz 2 Nr. 4 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 8 Satz 2 Nr. 7 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung der Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 8 Satz 2 Nr. 8 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

Bayreuth, 30. August 2019

Raphael Kunz

